

Université de Montréal

**Simulation et analyse modale du transport de chaleur
dans les réseaux à dimensionnalité réduite**

par

Maxime Gill-Comeau

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique

20 décembre 2017

SOMMAIRE

La présente thèse porte sur la simulation de matériaux à dimensionnalité réduite, en particulier des modèles de chaînes d'oscillateurs et du graphène, au regard de leurs propriétés pour le transport thermique par phonons. L'intérêt pour le transport de chaleur dans les matériaux possède une longue histoire et s'explique aujourd'hui par ses implications dans les domaines de la sécurité dans l'aérospatial, de la fiabilité des dispositifs en microélectronique, de la production d'électricité de même qu'une multitude d'autres enjeux liés à l'efficacité énergétique. L'accent mis dans les dernières décennies sur les matériaux à dimensionnalité réduite découle à son tour de l'explosion du nombre de ces matériaux qui peuvent maintenant être produit en laboratoire et par leurs propriétés exotiques. En effet, les particularités de la physique statistique associées aux systèmes en une ou deux dimensions permettent de s'affranchir des limitations liées à la loi de Fourier, presque universellement valide en trois dimensions, et ainsi de développer des dispositifs aux propriétés inatteignables auparavant. Les contributions qui composent cette thèse mettent en œuvre des algorithmes de dynamique moléculaire interprétés selon le formalisme de la théorie de la réponse linéaire et de l'analyse des modes normaux. Des raffinements à ces algorithmes sont aussi présentés, permettant de mieux comprendre les fonctions de corrélation du flux de chaleur. Un accent particulier est mis sur les effets de corrélation qui vont au-delà du modèle du gaz de phonons.

Le rapport entre ces effets et le phénomène de conductivité thermique anormale, qui désigne des matériaux dont la conductivité thermique augmente en fonction de la taille du système sous étude, est exploré dans des modèles « jouets » de chaînes d'oscillateurs unidimensionnelles. Plus spécifiquement, des variantes du modèle de Fermi-Pasta-Ulam, les modèles FPU- β , FPU- $\alpha\beta$ sont traitées. Ces deux modèles représentent des chaînes d'oscillateurs anharmoniques en une seule dimension, chacun possédant un terme d'interaction légèrement différent. Celles-ci sont mises en contraste avec le modèle ϕ^4 , un autre modèle de chaîne anharmonique, mais qui présente plutôt une conductivité thermique normale. Nos calculs démontrent la présence de fortes excitations collectives dans chacun des cas, invalidant l'idée, mise de l'avant dans des études précédentes, que ces excitations sont la cause de la conductivité thermique anormale. Le modèle FPU- β est simulé pour plusieurs valeurs du paramètre d'anharmonicité β et montre clairement une conductivité thermique anormale

dans le régime de quasi-réurrence (stochasticité faible) et dans le régime chaotique (stochasticité forte), ce qui contredit aussi la conception préalable selon laquelle une dynamique chaotique génère une conductivité thermique normale.

Ensuite, le transport thermique dans le graphène est exploré. Nos simulations, qui présentent un très bon accord avec l'expérience, montrent que la majorité du transport s'effectue par l'intermédiaire des modes de flexions. Ceci s'explique par des effets collectifs importants qui permettent à ces modes d'acquérir des temps de relaxation effectifs allant au-delà de la nanoseconde. Cet effet est toutefois dissipé par l'interaction entre les plans dans le graphite. De plus, nos calculs montrent qu'il est possible d'utiliser la déformation du réseau pour faire passer ce matériau d'un régime de conductivité normal à un régime dans lequel la conductivité augmente de façon logarithmique en fonction de la taille.

Finalement, nous présentons un algorithme permettant l'emploi de la dynamique moléculaire pour le calcul des modes propres des relaxons, une quasiparticule représentant l'action collective d'un groupe de phonons. Cet algorithme est mis à l'œuvre pour l'analyse du système FPU- β . Les vecteurs propres des relaxons ainsi obtenus montrent qu'un certain nombre d'entre eux sont composés d'un petit groupe de phonons de grandes longueurs d'onde agissant en phase. Les autres sont composés de phonons de courtes longueurs d'onde s'additionnant de façon aléatoire, ce qui donne à ces relaxons une très faible vitesse de groupe. Les temps de vie des relaxons sont généralement du même ordre que ceux des phonons, quoiqu'il existe dans chaque système un relaxon dont le temps de vie est supérieur à celui de tous les phonons.

De manière générale, les résultats présentés dans cette thèse soulignent l'importance et l'ubiquité des effets collectifs produits par les interactions anharmoniques entre phonons dans les matériaux à dimensionnalité réduite. Ces effets sont observables dans tous les systèmes étudiés et génèrent parfois des apports énormes à la conductivité. Les propriétés générales de ces modes collectifs ne sont pas encore bien connues et devront encore être étudiées dans le futur. Néanmoins, les outils théoriques présentés dans cette thèse, particulièrement au chapitre 4, constituent une approche féconde pour y parvenir.

Mots-clés : Transport de chaleur - dynamique moléculaire - analyse des modes normaux - phonons - relaxons - modèle FPU - graphène.

SUMMARY

This thesis showcases the simulation of low-dimensional materials, specifically oscillator chains and graphene models, with regard to their phonon thermal transport properties. Understanding heat transport properties of materials has been a point of focus throughout most of history and today has repercussions in aerospace, microelectronics, power generation as well as many other topics related to energy efficiency. Current focus on low-dimensional materials stems from the explosion in the availability of these materials as well as from their exotic properties. Indeed, peculiarities related to statistical physics in one or two dimensions allows to circumvent some of the limitations coming from Fourier's law, which is almost always obeyed in three-dimensional materials, and therefore to create materials with previously unobtainable properties. Proposed contributions make use of equilibrium molecular dynamics simulations interpreted through linear response theory and normal mode analysis. Improvements to these algorithms are presented, which allow a better understanding of heat flux correlation functions. Special consideration is given to correlations effects which go beyond the phonon gas model.

The relationship between those effects and the anomalous thermal conductivity phenomenon, which refers to materials whose thermal conductivity increases with the size of the sample, is explored in one-dimensional oscillator chains toy models. Specifically, variants of the Fermi-Pasta-Ulam model, the FPU- β and FPU- $\alpha\beta$ models, are studied. These models are anharmonic oscillator chains in one dimension, each having a slightly different anharmonic interaction term. The results are compared to those pertaining to the ϕ^4 model, which is also an anharmonic chain but is however a normal conductor. Our computations show the existence of strong collective excitations in each case, disproving the hypothesis that anomalous thermal conductivity stems from these excitations. The FPU- β is probed over a range of the anharmonicity parameter β and clearly displays anomalous thermal conductivity in the quasi-recurrence (weak stochasticity) regime as well as in the chaotic (strong stochasticity) regime also refuting the previously held idea that chaotic dynamics is a sufficient condition for normal conductivity.

We then explore thermal transport in graphene. Our simulations, in very good agreement with experiments, show that most of thermal transport happens through the action of flexural

modes. This can be explained by strong collective effects that allow these modes to have effective relaxation times which go beyond a few nanoseconds. This effect is however curbed by the interaction between the graphene layers that form a graphite crystal. Furthermore, our computations show that applying strain to graphene makes it cross from the normal conductivity regime to one where the conductivity displays a logarithmic divergence as a function of size.

Finally, we present a new algorithm that allows the use of molecular dynamics to compute relaxons eigenmodes. Relaxons are quasiparticles that embody the collective action of a phonon packet. This algorithm is put to use in the analysis of the FPU- β system. A subset of the relaxon eigenvectors obtained in this manner show strong contributions from a small group of long wavelength phonons that act in phase while the other are made of short wavelength phonons which act out of phase. The former have fairly high group velocities while the velocities of the latter are close to zero. Relaxon lifetimes are of the same order of magnitude as phonon relaxation times although there is always at least one relaxon that has a relaxation time longer than that of any phonon.

As a whole, results presented in this thesis highlight the importance and the ubiquity of manybody effects produced by anharmonic interactions between phonon modes in low-dimensional materials. These effects were observed in every model under study and can, in some cases, yield huge contributions to the heat conductivity. Our understanding of the general properties of those collective excitations is not yet complete, which will prompt further investigation. Nevertheless, theoretical tools presented in this thesis, most importantly in chapter 4, provide an appealing basis for these future works.

Keywords : Heat transport - molecular dynamics - normal mode analysis - phonons - relaxons - FPU models - graphene.

Table des matières

Sommaire	iii
Summary	v
Liste des tableaux	xi
Table des figures	xiii
Liste des sigles et des abréviations	xxi
Dédicaces	xxiii
Remerciements	xxv
Introduction	1
0.1. Motivation	1
0.2. Historique	2
0.3. Régime balistique	9
0.4. Conductivité anormale	9
0.5. Analyse du transport de chaleur par simulations	12
0.5.1. Dynamique moléculaire	12
0.5.2. Dynamique moléculaire hors équilibre	15
0.5.3. Dynamique moléculaire à l'équilibre	16
0.5.4. Analyse de modes normaux	19
0.5.5. Autres méthodes	21
0.6. Description des systèmes à l'étude	23
0.6.1. Modèles unidimensionnels	23
0.6.2. Graphène	26
0.7. Corrélations hors diagonale	31
0.8. Régime hydrodynamique et second son	32

0.9. Relaxons	36
0.10. Contribution aux publications	37
Références.....	37
Chapitre 1. Cross-correlations between phonon modes in anharmonic oscillator chains : role in heat transport.....	43
Abstract	43
1.1. Introduction.....	44
1.2. Theory	46
1.3. Numerical Details	49
1.4. Results.....	50
1.4.1. Off-diagonal correlations in the FPU- β model.....	50
1.4.2. Dependence on the number of oscillators.....	54
1.4.3. Structure of the off-diagonal correlations.....	54
1.4.4. Relation to the FPU problem.....	58
1.4.5. Cross-correlations in the FPU- $\alpha\beta$ and ϕ^4 models.....	59
1.5. Conclusion	61
acknowledgments.....	63
References.....	64
Chapitre 2. On the importance of collective excitations for thermal transport in graphene	67
Abstract	67
2.1. Letter	68
Acknowledgements	74
References.....	75
Chapitre 3. Heat conductivity in graphene and related materials : a time-domain modal analysis	79
Abstract	79
3.1. Introduction.....	80

3.2. Theory	82
3.2.1. Time-domain modal analysis.....	82
3.2.2. Green's function method for the computation of normal modes.....	85
3.2.3. Quantum corrections	85
3.3. Computational details	86
3.4. Results	87
3.4.1. Oscillatory terms	87
3.4.2. Collective excitations	88
3.4.3. Modal conductivities	89
3.4.4. Temperature effects.....	91
3.4.5. Strain effects	95
3.4.6. Heat conductivity in related materials	99
3.5. Summary and Conclusion.....	103
Acknowledgements	105
Appendix I : Equivalence between modal and real-space computations of heat flux	106
References.....	107
Chapitre 4. Molecular dynamics study of relaxons in the Fermi-Pasta- Ulam-β model	115
Abstract	115
4.1. Introduction	116
4.2. Theory	117
4.2.1. Normal mode analysis	118
4.2.2. Computation of scattering matrices from MD	121
4.2.3. Relaxons	123
4.3. Computational details	125
4.4. Results	126
4.4.1. Damping function	126
4.4.2. Relaxon eigenvectors	127
4.4.3. Relaxation times	129

4.4.4. Mode velocities	134
4.5. Conclusion	135
Acknowledgements	136
References	136
Chapitre 5. Conclusion	141
Références	146

Liste des tableaux

0. I	Classification de Guyer et Krumhansl [28] des quatre régimes du transport par phonons en fonction de la puissance relative des mécanismes de diffusion : normaux (\mathcal{N}), résistifs (\mathcal{R}), qui incluent les processus umklapp et la diffusion isotopique, et extrinsèques (\mathcal{E}) tels que la résistance due aux défauts cristallins et aux surfaces. Le régime hydrodynamique réfère à la fois aux régimes Poiseuille et Ziman. Adapté de Lee et coll. [39].	35
2. I	Heat conductivity (in W/mK) associated with the various branches of the dispersion relation in single-layer graphene at 300 K: data are presented for the total conductivity (κ_{tot}), the conductivity associated with collective excitations produced by modes belonging to a single branch only (κ_{br}), and the conductivity associated with single-particle excitations only (κ_{sing}). Classical results are data extracted directly from the simulations while quantum results are obtained by correcting the classical results for quantum statistics using the ratio of specific heats $\sqrt{(C_{m\mathbf{k}}^q C_{m'\mathbf{k}'}^q)/(C_{m\mathbf{k}}^c C_{m'\mathbf{k}'}^c)}$	71
3. I	Total heat conductivity, ratio κ/κ_d , and ratio $\kappa_{\text{ZA}}/\kappa$ for (a) suspended single-layer graphene, (b) graphene strained in the longitudinal (ϵ_x) direction, (c) graphene strained in the transverse (ϵ_y) direction, (d) graphene with frozen out-of-plane displacements, (e) graphite, (f) graphite in which inter-plane coupling is artificially enhanced tenfold, and (g) diamond. For graphite, the contribution of the quasiacoustic branch $\kappa_{\text{ZO}}/\kappa$ is given in parentheses next to $\kappa_{\text{ZA}}/\kappa$. All calculations were carried out at 300 K and quantum corrections are included.	100

Table des figures

0.1	Figure originale, illustrant l'évolution de l'énergie de quelques-uns des modes, tirée du compte-rendu de Fermi, Pasta et Ulam [19].	6
0.2	Évolution temporelle du champ de déformation associé à deux solutions de type soliton à l'équation de Korteweg-de Vries, équation qui représente une limite continue du modèle employé par FPU. Ces ondes localisées se déplacent à vitesse constante et conservent leur forme même lorsque les excitations entrent en contact. Tiré de Brunelli [5].	8
0.3	Profils de température obtenus par des calculs sur le modèle FPU- β , présenté à la section 0.6.1. Les résultats (a) et (b) correspondent à des thermostats stochastiques, tandis que les résultats (c) et (d) correspondent à des thermostats hamiltoniens. Les conditions aux frontières sont fixées pour (a) et (c) et elles sont libres pour (b) et (d). Les différentes courbes correspondent à des chaînes de différentes longueurs. Tiré de Lepri et coll. [42]	11
0.4	Schéma d'un algorithme de dynamique moléculaire de base.	13
0.5	Configuration associée à un calcul de conductivité thermique par NEMD. Les zones colorées représentent les régions où les thermostats sont appliqués. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans chacune des directions ce qui permet d'utiliser la région centrale de même que les régions externes pour le calcul de la conductivité.	15
0.6	Conductivité en fonction de la longueur du système N pour la chaîne FPU- β et le modèle quartique, tous deux présentés à la section 0.6.1. On voit que différentes lois de puissance peuvent sembler appropriées pour décrire le régime asymptotique selon le nombre de données considérées. Résultats tirés de Wang et Wang [66].	17
0.7	Valeurs théoriques pour la relation de dispersion du graphène. Tiré de Ghosh et coll. [25].	27
0.8	Illustration des quatre types de modes de vibration ayant la plus forte contribution au transport de chaleur dans le graphène : de flexion acoustiques	

	(ZA), transverses acoustiques (TA), longitudinaux acoustiques (LA) et de flexion optiques (ZO).	28
0.9	Relation de dispersion des phonons dans le graphène à température nulle selon le potentiel de Tersoff. Les courbes en rouge représentent la paramétrisation originale de Tersoff, tandis que les courbes en noir sont associées à celle de Lindsay et Broido. Les autres points sont des résultats expérimentaux obtenus pour le graphite. Résultats tirés de Lindsay et Broido [48].	30
0.10	Fonctions de corrélation entre différentes paires de modes (courbes rouges), leur moyenne mobile (courbes noires) et la conductivité thermique associée (courbes pointillées). Tiré de Henry et Chen [32].	32
0.11	Conductivité thermique totale pour quatre simulations du polyéthylène suspendu présentant des conditions initiales différentes. Les deux dernières courbes reprennent les conditions initiales 3 et 4, mais on a introduit un désordre isotopique de 3%. Tiré de Henry et Chen [32].	33
0.12	Conductivité thermique calculée en fonction de la longueur de l'échantillon pour $T = 300$ K. La colonne de gauche donne les résultats en utilisant le SMRTA et la colonne de droite donne la solution exacte. Les courbes bleues correspondent à un modèle isotopiquement pur et les courbes magenta emploient la composition isotopique naturelle. Le groupe de points dans le graphique supérieur droit correspond aux mesures de Xu et coll. [67]. Tiré de Fugallo et coll. [22].	34
0.13	Représentations du transport dans le régime hydrodynamique et le régime diffusif. Les illustrations (a) et (b) démontrent l'influence des surfaces dans les deux cas. Dans le cas diffusif, les surfaces ont peu d'impact et le front est plat. Dans le régime hydrodynamique, les surfaces ralentissent la progression du front ce qui rappelle l'écoulement laminaire d'un liquide dans un tuyau. Les illustrations (c) et (d) comparent la progression dans le temps d'un paquet de phonons localisé. Tiré de Lee et coll. [39].	35
1.1	(a) Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for the FPU- β model with $\beta = 0.01$. (b) Same data as (a) but in log-log form. (c) Correlation ratio $R(t)$ for the same system.	52

1.2	(a) Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for the FPU- β model with $\beta = 0.1$. (b) Same data as (a) but in log-log form. (c) Correlation ratio $R(t)$ for the same system.	53
1.3	(a) Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for the FPU- β model with $\beta = 1$. (b) Same data as (a) but in log-log form. $C_{od}(t)$ is shown up to $\log_{10} t = 4$ only (when noise starts to dominate) to avoid obscuring the other curves. (c) Correlation ratio $R(t)$ for the same system.	55
1.4	Current-current correlation functions $C(t)$ and $C_d(t)$ scaled by $1/N$ for the FPU- β model with $N = 256, 2048$ and 16384 with (a) $\beta = 0.01$ and (b) $\beta = 0.1$	56
1.5	Current-current correlation functions $C_{24,24,2048}(t)$, $C_{3,3,256}(t)$, $C_{24,+,2048}(t)$, and $C_{3,+,256}(t)$ for the FPU- β model with (a) $\beta = 0.01$ and (b) $\beta = 0.1$. In the first case the $C_{k,k,N}(t)$ curves are found to be different while the $C_{k,+,N}(t)$ are similar while in the second case all curves are relatively similar.	57
1.6	Current-current correlation functions $C_{8,p,2048}(t)$ for the FPU- β model with $\beta = 0.01$ and various values of p . Higher values of p lead to an earlier peak, and values closest to 8 lead to a higher maximum.	58
1.7	Lyapunov exponent λ and inverse correlation time $1/\tau_c$ as a function of β for the FPU- β model with $T = 1$ and $N = 2048$. The straight lines correspond to fits to the low and high anharmonicity data points. The transition is at $\beta = 0.099$ for λ and at $\beta = 0.73$ for $1/\tau_c$. The arrows indicate that the associated data are upper bounds on $1/\tau_c$ as transitions were not observed for these simulations.	60
1.8	Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for the FPU- $\alpha\beta$ model with (a) $\alpha = \beta = 0.01$ and (b) $\alpha = \beta = 0.1$	61
1.9	Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ [note that $C(t)$ and $C_{od}(t)$ are superimposed for almost all times] for the ϕ^4 model with (a) $\lambda = 0.01$ and (b) $\lambda = 0.1$. Notice that only the y axis is in log form in both cases.	62
2.1	(a) HFCFs of single-layer graphene at 300 K for various correlations : total (red curve), regular (blue curve), diagonal (magenta curve) and off-diagonal (green curve). The inset shows the same results in log-log form. The long-term decay of the total HFCF is best fitted to $t^{-1.27}$ while the best fit for diagonal	

	terms is $t^{-3.50}$. (b) Corresponding results with atomic motion constrained in a plane; the tail of the total HFCF follows $t^{-1.39}$	72
3.1	(a) Dispersion relations for single-layer graphene computed along the $\Gamma - M$ direction using the small displacement method ($T = 0$ K). (b) Corresponding results using the Green's function method at 1200 K.	85
3.2	Heat conductivity obtained from eq. 3.1 (without quantum corrections) as a function of the upper bound t_{max} used for the integral. Results are shown for systems containing 196 atoms (red line) and 784 atoms (blue line), which overestimate the conductivity significantly, and for 6324 atoms (green line), 13500 atoms (magenta line) and 54000 atoms (yellow line), which show similar trends.	87
3.3	Heat flux correlation functions for total current J_2 (red curve), regular current J_{reg} (blue curve) in single-layer graphene at 300 K without quantum corrections. Differences are observed mainly for $t < 6$ ps, while long term trends for both curves are identical.	88
3.4	Heat flux correlation functions for regular terms $C(t)$ (red curve), diagonal terms $C_d(t)$ (blue curve), collective terms $C_c(t)$ (green curve) in single-layer graphene at 300 K (a) without quantum correction and (b) with quantum corrections. The insets show the same data in log-log form to emphasize long-term trends.	90
3.5	Correspondance between the representation of the first Brillouin zone used in this article and the usual hexagonal representation.	91
3.6	Diagonal modal conductivities $C_d(m, \mathbf{k})$ for all branches of the dispersion relation of single-layer graphene at 300 K. Color scales are indicated on the right of each map. All data are in units of W/mK.	92
3.7	Total modal conductivities $C(m, \mathbf{k})$ for all branches of the dispersion relation of single-layer graphene at 300 K. Color scales are indicated on the right of each map. All data are in units of W/mK.	93
3.8	Heat conductivity as a function of temperature for single-layer graphene. Full symbols correspond to the total conductivity κ while open symbols correspond to the diagonal conductivity κ_d ; red squares show the classical approximation while blue circles are the results including the quantum correction. Also shown (green symbols) are experimental results: the vertical line at 300 K	

	is the range obtained by Balandin et al. [140], the crosses are from Chen et al., [149] and the triangle is from Faugeras et al. [152] The inset shows the ratio κ/κ_d	94
3.9	Heat conductivity associated with each phonon branch (quantum corrections included) as a function of temperature: $\kappa_{\text{ZA}}/10$ (red line; data is divided by ten to allow comparison with other curves), κ_{TA} (blue line), κ_{LA} (green line), κ_{ZO} (magenta line).	95
3.10	Heat flux correlation functions for regular terms $C(t)$ (red curve), diagonal terms $C_d(t)$ (blue curve) and collective terms $C_c(t)$ (green curve) in single-layer graphene at 300 K under a 4% strain applied in the (a) longitudinal and (b) transverse direction. The insets show the data in log-log form to emphasize the long-term behaviour, as indicated.	97
3.11	Modal conductivities for the ZA branch in strained graphene at 300 K: (a) diagonal κ_d and (b) total κ conductivities for 4% longitudinal strain; (c) diagonal κ_d and (d) total κ conductivities for 4% transverse strain. All data are in units of W/mK; note the different scales for the various figures and especially the large difference between (a) and (c).	98
3.12	Dispersion relations computed along the $\Gamma - M$ direction close to the Γ point for (a) graphite with the interaction parameters of Girifalco et al. [157] and (b) a model with tenfold increased inter-plane coupling strength. Continuous lines show the dispersion relations of graphene. The ZA branches (red crosses) show a slight linearization close to Γ , the ZO' branches (green crosses) shows a significant shift, while the split of the transverse (squares) and longitudinal (circles) branches is small in both cases.	100
3.13	Heat flux correlation functions for regular terms $C(t)$ (red curve), diagonal terms $C_d(t)$ (blue curve), collective terms $C_c(t)$ (green curve) in graphite for in-plane heat flow at 300 K. (a) Original inter-plane interaction parameters of Girifalco et al. [157] and (b) model with tenfold increased inter-plane coupling strength. The insets show the data in log-log form to emphasize the long-term behaviour. In (a), fast decay is observed for $C_d(t)$ ($\sim t^{-2.2}$) while we could not identify a true power law for $C(t)$. In (b), we observe that $C(t)$ converges toward $C_d(t)$ at ~ 75 ps. The dip observed at later times is most likely the result of statistical noise.	102

3.14	Heat flux correlation functions for regular terms $C(t)$ (red curve), diagonal terms $C_d(t)$ (blue curve), collective terms $C_c(t)$ (green curve) in diamond at 300 K. The inset shows the same data in log-log form to emphasize the long-term trend. Regular and diagonal correlation functions are similar at all times and have the same $t^{-1.9}$ long-time behaviour.	104
3.15	Schematics of our NEMD simulations. The red and blue zones represent the hot (350 K) and cold (250 K) heat baths. Periodic boundary conditions are used in both directions. The length of the system illustrated is much shorter than that of the actual systems, to simplify the representation.	107
3.16	Integrated heat flux obtained in NEMD simulations for various formulations: red line - present work (Eqs. 3.16 and 3.17); blue line - Fan et al. [151]; green line LAMMPS; black line - heat emitted/absorbed by the heat baths (used as a reference). Results are for (a) a 172.7×2.5 nm ² model and (b) a 1726.5×2.5 nm ² model.	108
4.1	Phonon damping functions $\Gamma_{kp}(s)$ at $T = 1$ as function of time delay for (a) a diagonal case $\Gamma_{5,5}$ and (b) a non-diagonal case $\Gamma_{18,25}$	128
4.2	Index k_{\max}^{α} denoting the maximum component of eigenvectors θ^{α} as a function of the relaxon index α for even and odd relaxons at $T = 0.01$. The slightly sublinear trend illustrates that relaxons generally tend to be similar to the phonon mode with $k = \alpha$. The particular mode $\alpha^o = 14$ that stands out is discussed in section 4.4.4.	129
4.3	(a) Relaxon eigenvectors θ_k^{14} for (bottom) $T = 1$ and (top,shifted) $T = 0.01$. The sharper peaks in the first case indicate that the relaxon is more phonon-like at high temperatures. (b) Eigenvectors θ_k^3 (bottom) for an even mode and (top, shifted) for an odd mode for $T = 0.01$. Although the odd mode has a lower relaxation time, the even mode is significantly less phonon-like. (c) Eigenvectors of odd modes (top) θ_k^{38} , (middle) θ_k^{43} and (bottom) θ_k^{48} . As the relaxation times decrease, the eigenvectors are formed by fewer and fewer modes. Each datum is presented as a ratio of the adimensional population \tilde{n}_k	130
4.4	Relaxation times associated with relaxons modes for $T = 0.01$. Full symbols correspond to odd relaxons and open symbols to even relaxons. Trend lines	

	fitted to the first ten modes in each case display power law behaviors with (odd, solid line) $\tau_{\text{odd}} \sim \alpha^{-1.97}$ and (even, dashed line) $\tau_{\text{even}} \sim \alpha^{-1.84}$	131
4.5	Relaxation times for relaxons and phonons (diagonal and including cross-correlations, respectively) in lattices at $T = 0.01$. Only odd relaxons are shown as even relaxons do not contribute to the heat flow. Phonons modes with negative wavevectors possess the same relaxation times and mode conductivities as modes with positive wavevectors, and are therefore not shown. The abscissa labels both the relaxon index α and the reduced phonon wavevector k . In the case of the total phonon relaxation times, full symbols indicate that the mode displays negative (resistive) correlations.	132
4.6	Relaxation times for relaxons and phonons (single-mode or including cross-correlations) at $T = 0.1$. Only the first relaxon mode displays a longer lifetime than the (total) phonon relaxation time. Given the very high conductivity from low-index modes, this balances the total conductivity obtained with the two approaches.	133
4.7	Relaxation times for relaxons and phonon (single-mode or including cross-correlations) at $T = 1$. Only a single relaxon has a relaxation time longer than the corresponding phonon mode. In the case of this fairly small system, this illustrates that a single relaxon carries most of the heat in the system. .	134
4.8	Velocities of relaxons with odd eigenvectors as a function of relaxon index α for temperature $T = 0.01, 0.1$ and 1	135
4.9	Odd relaxon eigenvectors (a) θ_{13}^k and (b) θ_{14}^k for $T = 0.01$. The former shows out-of-phase elements that wield very low velocity while the latter displays in-phase contribution from a large number of modes producing a high velocity.	136

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

BTE	Équation de transport de Boltzmann (parfois Peierls-Boltzmann), de l'anglais <i>Boltzmann Transport Equation</i>
EMD	Algorithme de dynamique moléculaire à l'équilibre, de l'anglais <i>Equilibrium Molecular Dynamics</i>
FPU	Fermi-Pasta-Ulam, du nom des chercheurs qui ont conçu cet hamiltonien modèle
HFCF	Fonction de corrélation du flux de chaleur, de l'anglais <i>Heat Flux Correlation Function</i>
LBTE	Équation de transport de Boltzmann linéarisée, de l'anglais <i>Linearized Boltzmann Transport Equation</i>
MD	Dynamique moléculaire, de l'anglais <i>Molecular Dynamics</i>
NEMD	Algorithme de dynamique moléculaire hors équilibre, de l'anglais <i>Non-equilibrium Molecular Dynamics</i>
NMA	Analyse des modes normaux, de l'anglais <i>Normal mode analysis</i>
PSM	Matrice de diffusion des phonons, de l'anglais <i>Phonon Scattering Matrix</i>
SMRTA	Approximation du temps de relaxation à un seul mode, de l'anglais <i>Single-Mode Relaxation Time Approximation</i>

DÉDICACES

À Kathy, qui est encore plus patiente qu'elle en a l'air

REMERCIEMENTS

Je veux tout d'abord remercier les collègues du groupe Lewis qui m'ont accompagné au cours des années : Christian Chénard-Lemire, Stéphanie Codsi, Massimiliano Comin, Paule Dagenais, Daniel Forster, Louis Harbour, Sébastien Marinier, Jean-Christophe Pothier et Nikolaos Tsakiris. Il ne fait aucun doute à mes yeux que les échanges avec chacun d'entre eux ont fait de moi un meilleur physicien. J'espère leur avoir été aussi utile qu'ils l'ont été pour moi. Je remercie ensuite les autres amis physiciens de longue date : Benjamin Constantineau, Patrick Hamel, Dominique Boisvert et Mickaël Trochet. Ils ont fait l'effort de tenter de comprendre ce que je racontais lorsque je leur parlais de mon projet de doctorat et ce, même lorsque je n'étais pas sûr de comprendre moi-même. Ils m'ont aussi poussé à m'éloigner de la machine de temps à autre.

Je me dois de remercier mes parents qui ont toujours appuyé mes choix et qui ont affiché une foi presque sans limites envers mes capacités. Il est évidemment plus facile de prendre des risques lorsque l'on a des gens pour nous appuyer et des gens qui croient en nous. Ils ont joué ces deux rôles sans relâche.

Un énorme merci va à Laurent J. Lewis, mon directeur de recherche. Il m'a donné la chance d'entreprendre ce projet et m'a accordé toute la liberté dont un jeune chercheur peut rêver. Sa vision du travail du physicien, pleine de philosophie et d'humour, m'a inspiré et m'a permis de voir au-delà de chacun des petits revers dont la science se bâtit inévitablement.

Je remercie finalement Kathy Richer, qui a partagé ma vie pendant ces (un peu trop longues) années. Il est difficile d'exprimer tout ce que je lui dois pour m'avoir supporté, compris et de m'avoir poussé à me dépasser. Son contact a fait de moi un meilleur humain. Lorsque l'on passe des années à tenter de solutionner nos petits problèmes, l'isolement nous guette. Grâce à elle, j'ai eu la chance de pouvoir compter à chaque jour sur au moins une personne. J'ai bien hâte de voir ce que l'avenir nous réserve.

Merci !

INTRODUCTION

0.1. MOTIVATION

Cette thèse est consacrée à l'étude du transport de chaleur associé aux vibrations du réseau dans les systèmes linéaires et planaires. La particularité intrinsèque à ces systèmes qui rend cette étude intéressante est le fait que ceux-ci sont, dans de nombreux cas, «anormaux» c'est-à-dire qu'ils violent la loi de Fourier, pierre angulaire de la théorie du transport de la chaleur. En effet, depuis qu'il est possible d'en simuler explicitement la dynamique, avant même que la nanotechnologie n'émerge comme un pilier majeur de l'innovation, on peut observer que les matériaux uni- et bidimensionnels possèdent des propriétés bien différentes des matériaux tridimensionnels. Cette découverte [19] découlant des travaux de Fermi, Pasta et Ulam est une des premières réussites de l'histoire du calcul scientifique. Bien qu'elle n'ait pu d'abord apparaître que comme un curieux problème de physique statistique, elle est toutefois devenue depuis quelques années une question aux retombées technologiques évidentes : les nanostructures fabriquées aujourd'hui ne sont parfois composées que de quelques atomes et ont très souvent des géométries linéaires ou planaires. Ainsi, il semble maintenant impératif de mieux connaître les mécanismes par lesquels ces matériaux transportent la chaleur afin d'améliorer leur stabilité ou d'exploiter à fond leurs propriétés.

En ce sens, certains attributs remarquables, rendus possibles grâce à l'emploi de structures à basse dimensionnalité, sont souvent cités [6] : d'abord, la possibilité de produire des structures possédant une conductivité thermique extrêmement élevée pour répondre aux exigences de la nanoélectronique ou de l'aérospatiale. À l'inverse, d'autres configurations permettent de minimiser le flux de chaleur provenant de l'action de phonons, ce qui se traduit par des gains de performance substantiels dans les dispositifs thermoélectriques. Finalement, la possibilité de produire des dispositifs aux propriétés thermiques non-linéaires ou possédant des structures de contrôle, tels que des diodes et des transistors thermiques, d'abord suggérée par des simulations [64, 43], a depuis été démontrée [10].

Aussi, il est nécessaire de corriger l'impression répandue que la contribution des phonons au transport de chaleur n'est importante que dans les matériaux isolants. En effet, plusieurs matériaux possédant des applications dans l'électronique montrent des contributions

dominantes provenant des phonons. C'est le cas par exemple des semiconducteurs cristallins les plus utilisés et ce même lorsque ceux-ci présentent un dopage modéré [3], la densité de porteurs de charge étant trop faible pour produire un effet du même ordre que celui des phonons. Les allotropes du carbone, incluant le graphène (un semi-métal) et les nanotubes de carbone (métalliques ou semiconducteurs), présentent aussi un transport de chaleur dominé par les phonons [54]. Une méthode simple et générale pour déterminer ceci est de comparer la conductivité thermique mesurée expérimentalement à la valeur κ_{WK} donnée par l'équation de Wiedemann-Franz

$$\frac{\kappa_{\text{WF}}}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \quad (0.1)$$

où σ est la conductivité électrique, T est la température, k_B est la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron. Comme κ_{WK} est généralement une bonne approximation à la contribution électronique au transport thermique, on peut soustraire celle-ci à κ pour trouver la part attribuable aux phonons. La comparaison entre les deux quantités fournit alors une très bonne indication de la contribution relative de chaque mécanisme.

De plus, le problème de la diffusion de l'énergie dans un réseau d'oscillateurs anharmoniques possède de nombreuses ramifications du point de vue de la recherche fondamentale. Son atout majeur est d'être très facile à formuler théoriquement tout en possédant une phénoménologie surprenamment riche. En effet, le problème possède à la fois une nature probabiliste, hors équilibre, non-linéaire, présentant des solutions perturbatives et des solutions émergentes et au moins deux régimes dynamiques en fonction du choix de paramètres du modèle à l'étude. Il s'agit donc d'un banc d'essai propice à l'application de solutions innovantes au problème à N-corps.

La suite de cette introduction aura pour but de présenter l'état de l'art dans la recherche sur le transport de chaleur dans les réseaux à dimensionnalité réduite. Cette démarche débutera par un bref survol historique de la question. Ceci sera suivi par une explication sommaire des méthodes théoriques employées pour s'attaquer au problème, de même qu'une revue de quelques-uns des résultats récents les plus pertinents. Ensuite, les modèles à l'étude dans le reste de cette thèse seront présentés. Finalement, ce chapitre se conclura par une mise en contexte des articles qui constituent les chapitres 1-4 ainsi qu'une explication de ma contribution à chacun d'entre eux.

0.2. HISTORIQUE

Bien qu'il semble que Fourier ait déjà énoncé la loi qui porte maintenant son nom en 1808, c'est principalement avec son magnum opus de 1822, *Théorie analytique de la chaleur*, [20] que la communauté scientifique a découvert ce qui devint la plus importante équation dans l'étude du transport de la chaleur

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T, \quad (0.2)$$

où \vec{q} est le flux de chaleur à un point donné (en W/m²), κ la conductivité thermique (en W/m·K) et ∇T est le gradient de température en (K/m). La loi ne possédait à ce moment que très peu de justifications théoriques. Comme il était déjà connu à cette époque que la chaleur passait invariablement d'un objet chaud vers un objet froid, il était donc tout à fait raisonnable de croire que le courant de chaleur est, en première approximation, proportionnel à la différence de température entre deux points infiniment proches. Cette relation peut être combinée à l'expression pour la conservation de l'énergie du système pour obtenir l'équation de la chaleur

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) = \nabla \cdot (\kappa \nabla T), \quad (0.3)$$

où ρ est la densité de masse locale et c_p est la capacité thermique du matériau. Cette équation est souvent suffisante pour complètement caractériser l'évolution de la température dans un matériau et, par extension, le transport de chaleur d'un point à un autre. Ces équations établissent la nature *diffusive* du phénomène. Bien entendu, ce simple raisonnement ne donne aucune information à propos de la constante de proportionnalité κ . Néanmoins, comme elle varie assez peu avec la température, il était, même à l'époque, aisé de produire des tables donnant sa valeur pour une foule de matériaux et d'obtenir ainsi des résultats fort satisfaisants. D'ailleurs, malgré que l'on comprenne beaucoup mieux aujourd'hui que de multiples mécanismes microscopiques régissent le transport de chaleur dans la matière, il est maintenant évident que les circonstances où l'équation 0.2 s'applique forment une écrasante majorité. En lui-même, ce fait rend chaque nouvelle exception à la propagation diffusive, telle que le cas du transport dans les matériaux à dimensionnalité réduite, intrigante et prometteuse.

Au début du 20^{ième} siècle, la théorie atomique ayant le vent dans les voiles, il devint envisageable de donner une explication plus fondamentale du transport de la chaleur. Dans le cas des solides isolants, sur lesquels nous nous concentrerons à partir d'ici, Peter Debye fut l'un des premiers à envisager que la conduction thermique pouvait être assimilée à l'action d'un réseau d'oscillateurs couplés[14]. Il supposa que l'on peut, en général, exprimer l'interaction électromagnétique entre les atomes sous la forme d'une série de puissances de la distance entre les oscillateurs. Le modèle le plus simple ne conserve alors que le terme d'ordre le plus bas : le terme quadratique/harmonique. Debye découvre toutefois qu'un simple réseau d'oscillateurs harmoniques ne permet pas d'obtenir le comportement adéquat et que des ingrédients supplémentaires (le désordre et l'anharmonicité) devaient entrer en jeu pour permettre d'atteindre l'équilibre. De manière générale, l'hamiltonien décrivant la dynamique des atomes peut s'écrire sous la forme

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j + \frac{1}{3} \sum_{i,j,k} V_{ijk}^{(3)} q_i q_j q_k + \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl}^{(4)} q_i q_j q_k q_l + \dots \quad (0.4)$$

où p_i , q_i , m_i sont, respectivement, la quantité de mouvement de l'atome, son déplacement par rapport à sa position d'équilibre dans le réseau et sa masse. L'indice i désigne à la fois une particule et une des trois directions de l'espace. Les termes du membre de droite de l'équation sont donc, dans l'ordre, le terme cinétique, le terme harmonique et les termes anharmoniques d'ordre 3, 4, etc. Les déplacements étant petits, il est attendu que chaque terme d'interaction soit significativement plus faible que le précédent dans la majorité des cas.

L'étape suivante fût la mise au jour du concept de phonon. Formalisé par Igor Tamm, ces quasiparticules forment l'ensemble des excitations propres à l'hamiltonien 0.4 dans la limite où les termes anharmoniques sont nuls. Ainsi, la nature périodique du système cristallin suggère l'existence de solutions de type onde plane, identifiées par l'indice s , et qui permettent l'emploi de la forme

$$q_i(t) = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_s Q_s \epsilon_s^i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - i\omega_s t), \quad (0.5)$$

où Q_s représente l'amplitude du mode s , associée au nombre de phonons présents, ϵ_s^i est un vecteur de polarisation, \mathbf{k} représente le vecteur d'onde associé à cette onde plane et ω_s est la fréquence propre du mode s , elle-même associée à l'énergie propre du phonon par la relation $E_s = \hbar\omega_s$. Possédant, de plus, une vitesse de groupe donnée par $\nabla_{\mathbf{k}}\omega_s$, ce sont ces particules qui sont centrales à notre compréhension de la dynamique vibrationnelle dans les cristaux.

C'est Rudolf Peierls qui, s'inspirant de la théorie cinétique des gaz, mit au point une théorie similaire pour la propagation des phonons dans un cristal [58]. Il formula à cette fin l'équation qui permet d'obtenir l'évolution temporelle de la fonction de distribution des phonons dans le cristal et que l'on nomme aujourd'hui équation de Peierls-Boltzmann (BTE, *Boltzmann Transport Equation*)

$$\frac{\partial N_s}{\partial t} + \mathbf{v}_s \cdot \nabla N_s = \left(\frac{\partial N_s}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} \quad (0.6)$$

où N_s représente le nombre moyen de phonons dans le mode s , \mathbf{v}_s est la vitesse de groupe de ce mode tandis que le terme $\left(\frac{\partial N_s}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}$ indique le transfert entre les modes provenant des collisions entre les quasiparticules. C'est le modèle du gaz de phonons où les quasiparticules, définies par le modèle harmonique, se déplacent librement entre des collisions ponctuelles dont les sections efficaces sont données par l'amplitude des termes anharmoniques. On peut ainsi concevoir les termes d'ordre trois comme des « collisions » à trois phonons (deux phonons se combinent pour en former un troisième ou un phonon se divise en deux) et ceux d'ordre quatre comme des collisions à quatre phonons, etc. Ainsi, un cristal purement harmonique ne présenterait aucune collision et, par conséquent, n'opposerait aucune résistance au passage de la chaleur. Il s'agit alors du régime balistique dont nous discuterons à la section 0.3. Peierls montra de plus que les processus *umklapp*, c'est-à-dire ceux qui ne conservent la quantité de

mouvement qu'à un vecteur propre du réseau réciproque près, sont essentiels à l'obtention d'un transport d'énergie diffusif.

Pour ce qui est des systèmes à dimensionnalité réduite, la première pierre fut posée en 1955 par Fermi, Pasta et Ulam [19]. Fermi eut l'idée de mettre à profit MANIAC, l'ordinateur du centre de recherche de Los Alamos, pour tester l'hypothèse, jamais vérifiée à l'époque, qu'une faible dose d'anharmonicité suffisait pour rendre un système ergodique et lui permettre d'atteindre rapidement l'équilibre thermodynamique. Pour ce faire, il proposa de simuler la répartition de l'énergie entre les modes normaux d'une chaîne anharmonique (selon le modèle qui porte aujourd'hui leur nom, « FPU », que nous étudierons plus bas) de 32 ou 64 oscillateurs. On donnait à la chaîne une excitation initiale, en conférant, dans la plupart des cas, toute l'énergie au mode de plus basse fréquence et on observait l'évolution temporelle de l'énergie dans chacun des modes. Un exemple de leurs résultats est présenté à la fig. 0.1. Fermi et ses collègues faisaient l'hypothèse que, assez rapidement, l'énergie passerait vers les modes de plus hautes fréquences jusqu'à ce que l'énergie de chacun des modes soit approximativement égale, en accord avec le théorème d'équipartition. Leur surprise fut toutefois grande lorsqu'ils observèrent les résultats. Il s'avéra plutôt que le système suivait une dynamique quasi-périodique durant laquelle tous les modes étaient excités puis, après environ 1000 périodes du mode fondamental, le chemin inverse était parcouru et l'énergie retournait presque entièrement vers le premier mode et le cycle recommençait. Une augmentation de l'anharmonicité semblait n'avoir pour effet que de diminuer cette « super-période ». Pratiquement dix ans s'écoulèrent avant qu'une explication satisfaisante n'émerge. Celle-ci prit la forme de deux découvertes distinctes : d'abord Zabusky et Kruskal [68] montrèrent que certaines classes d'équations différentielles non-linéaires étaient malgré tout complètement intégrables, c'est-à-dire qu'elle présentent un nombre infini de constantes du mouvement. C'est par exemple le cas de l'équation de Korteweg-De Vries qui représente une limite continue du modèle FPU. On peut voir ce ceci en écrivant l'équation du mouvement pour le modèle FPU- α (qui est un cas particulier de l'hamiltonien 0.4)

$$m_i \ddot{q}_i = K(q_{i+1} + q_{i-1} - 2q_i) \left[1 + \frac{\alpha}{K}(q_{i+1} - q_{i-1}) \right] \quad (0.7)$$

où K et α sont des constantes caractérisant les forces entre les particules. On interprète alors le déplacement de chaque particule q_i comme étant une manifestation d'un champ de déformation continu $u(x, t)$ et les différences présentes dans le membre de droite de l'équation 0.7 comme des dérivées partielles selon x . Après plusieurs changements de variables (une preuve complète est présentée dans la monographie de Dauxois et Peyrard [13]) on trouve l'équation différentielle

$$U_T + UU_X + \delta^2 U_{XXX} = 0, \quad (0.8)$$

où U est une variable analogue au champ de déplacement, X est analogue à la position, T est analogue au temps et δ est un paramètre. Cette équation correspond à une des formes

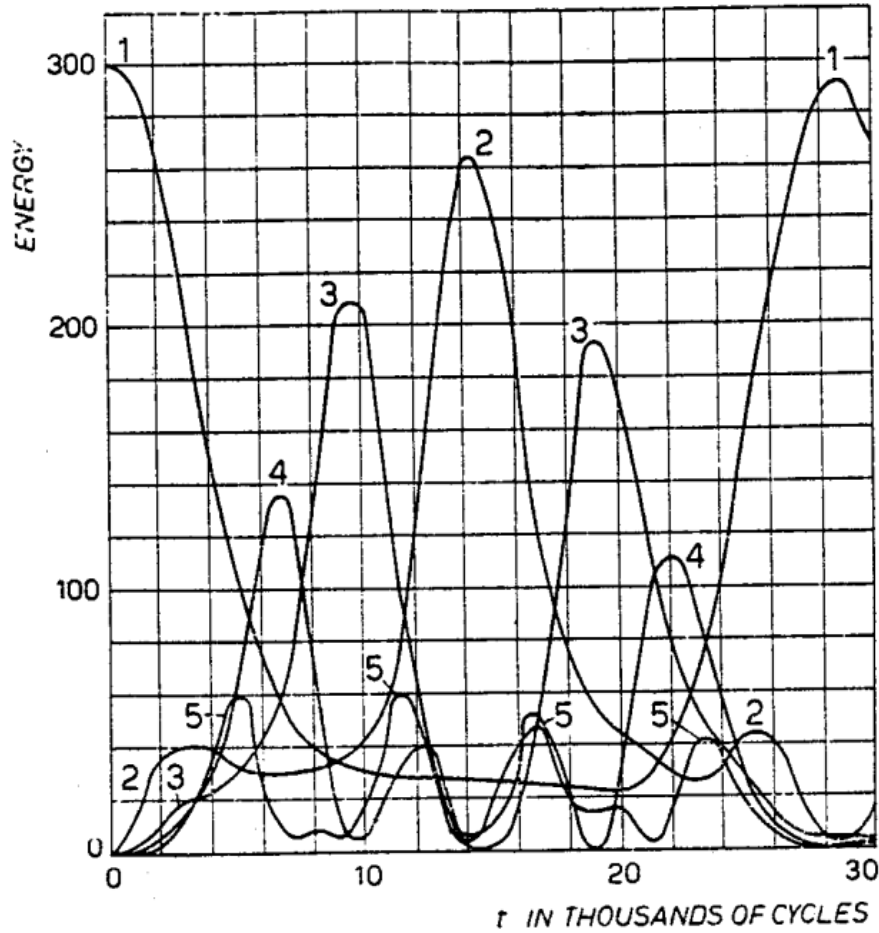


Fig. 1. – The quantity plotted is the energy (kinetic plus potential in each of the first five modes). The units for energy are arbitrary. $N = 32$; $\alpha = 1/4$; $\delta t^2 = 1/8$. The initial form of the string was a single sine wave. The higher modes never exceeded in energy 20 of our units. About 30,000 computation cycles were calculated.

FIGURE 0.1. Figure originale, illustrant l'évolution de l'énergie de quelques-uns des modes, tirée du compte-rendu de Fermi, Pasta et Ulam [19].

de l'équation de Korteweg-De Vries et possède des solutions de type soliton. Ceci implique concrètement l'apparition de solutions ondulatoires stables dans le modèle FPU malgré l'anharmonicité. Deux exemples de solutions à l'équation 0.8 sont illustrés à la figure 0.2.

L'autre avancée est due à Chirikov [12] qui montra qu'il existe deux régimes pour ce type de modèles : un régime de dynamique quasi-intégrable à basse énergie et un régime chaotique à haute énergie. Les calculs de FPU se situant tous sous le seuil de cette transition, le régime chaotique n'avait pas été observé à l'époque. Une façon d'estimer ce « seuil de stochasticité » est de considérer les modes normaux du système anharmonique comme des résonances dont la largeur augmente avec le degré de non-linéarité. Ainsi, lorsque celles-ci deviennent assez larges pour que leur recouvrement devienne significatif, l'énergie devient libre de passer d'un mode à l'autre, rendant le système chaotique.

Une méthode pour quantifier le niveau de stochasticité du système, le calcul des exposants de Lyapunov, est mise à profit au chapitre 1. Ceux-ci servent à décrire la divergence de deux trajectoires dans l'espace de phase d'un système dynamique. En effet, lorsqu'un modèle est chaotique, deux trajectoires infinitésimalement proches ont tendance à diverger exponentiellement en fonction du temps. Ainsi si on considère la position dans l'espace de phase $\mathbf{R}(t) \equiv (\mathbf{q}^{dN}(t), \mathbf{p}^{dN}(t))$ et qu'on s'attarde à la distance entre les trajectoires A et B en fonction du temps $|\mathbf{Z}(t)| \equiv |\mathbf{R}_A(t) - \mathbf{R}_B(t)|$ on obtient à court terme $|\mathbf{Z}(t)| = e^{\lambda t} |\mathbf{Z}(0)|$. Toutefois, ce taux de séparation dépend, en général, de la position relative des deux systèmes (et non seulement de leur distance) et il existe en réalité un spectre d'exposants de Lyapunov $\{\lambda_i\}$ décrivant la divergence selon différentes directions dans l'espace de phase. Par contre, la croissance rapide de la fonction exponentielle fait en sorte que, dans presque tous les cas, la direction dans laquelle la divergence sera observable est celle qui est associée à l'élément maximal de l'ensemble $\lambda_M \equiv \max\{\lambda_i\}$. Cet exposant de Lyapunov maximal (souvent nommé simplement « l'exposant de Lyapunov ») est la quantité à laquelle nous nous attarderons pour décrire le niveau de stochasticité du système. En clair, plus celui-ci est élevé plus le système auquel il est associé est chaotique. Pour un système ergodique, sa valeur ne dépend pas du point initial à partir duquel la divergence est étudiée.

L'algorithme servant à son calcul, d'abord présenté par Benettin et coll.[2], découle naturellement de cette description. On laisse d'abord le système atteindre l'équilibre à la température souhaitée, puis on crée deux copies du système. On effectue ensuite un très petit déplacement $\mathbf{Z}(0)$ selon une direction aléatoire sur le second système. On poursuit ensuite l'évolution pendant un court intervalle de temps. On peut alors calculer la distance $|\mathbf{Z}(t)|$ entre les deux trajectoires en fonction du temps. Cette fonction présente trois sections : à court terme, il existe une période où tous les exposants λ_i s'illustrent de façons similaires dans la divergence. À moyen terme, on trouve une section réellement exponentielle où la tendance $|\mathbf{Z}(t)| \sim e^{\lambda_M t}$ domine et, finalement, à long terme les deux trajectoires deviennent décorrélatées et $|\mathbf{Z}(t)|$ se met à varier aléatoirement. Après avoir correctement identifié la deuxième section, on trouve $\lambda_M = \frac{d \log |\mathbf{Z}(t)|}{dt}$. On peut, si nécessaire, augmenter la précision en répétant la procédure pour différentes conditions initiales et calculer la moyenne.

Ces concepts (solitons, seuil de stochasticité) étant applicables à tout système d'oscillateurs anharmoniques, il est naturel de s'interroger sur leur importance dans le cadre de l'étude du transport de chaleur. Aussi, une hypothèse ayant longtemps subsisté à ce sujet fut qu'un hamiltonien présentant une dynamique chaotique garantissait la validité de la loi de Fourier. Celle-ci fut néanmoins invalidée après que des modèles chaotiques présentant une conductivité anormale ainsi que des modèles réguliers présentant une conductivité normale furent découverts [26, 24, 62]. Par contre, la possibilité que le porteur d'énergie dans ces systèmes soit le soliton au lieu (ou en plus) du phonon refait fréquemment surface [69, 46, 47].

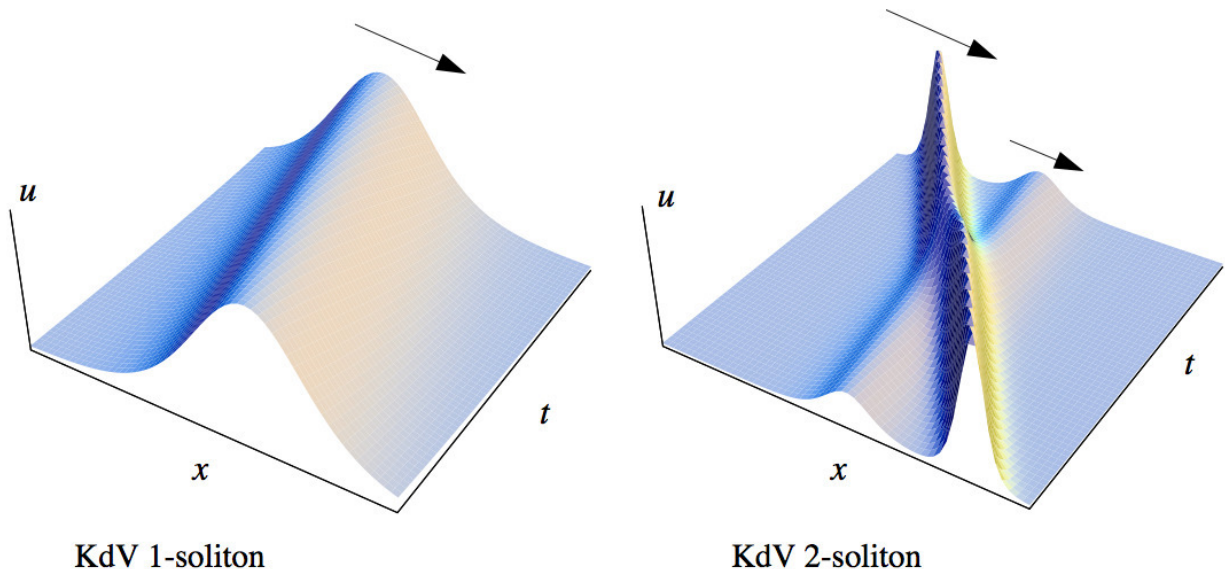


FIGURE 0.2. Évolution temporelle du champ de déformation associé à deux solutions de type soliton à l'équation de Korteweg-de Vries, équation qui représente une limite continue du modèle employé par FPU. Ces ondes localisées se déplacent à vitesse constante et conservent leur forme même lorsque les excitations entrent en contact. Tiré de Brunelli [5].

Pour ce qui est de l'étude de la conductivité thermique en tant que telle, les premiers résultats apparurent vers la fin des années soixante. Par exemple, en 1967 Rieder, Lebowitz et Lieb (RLL) [61] arrivèrent à obtenir une solution complète pour la chaîne d'oscillateurs harmoniques en contact avec des thermostats stochastiques. Ils parvinrent à montrer que la fonction de distribution des déplacements $P(\{q_i\})$ de ce système est gaussienne et à obtenir une expression exacte pour la matrice de corrélation $\langle q_i q_j \rangle$. D'un point de vue probabiliste, ceci constitue une solution complète du problème et toute autre quantité d'intérêt peut être obtenue à partir de ces informations. Étant exact, ce résultat constitue une base de comparaison importante lors de l'étude de la chaîne d'oscillateurs anharmoniques. D'autres simulations furent effectuées à l'époque dans le cas anharmonique [57, 35], mais, les ressources de calcul disponibles étant limitées, une pleine compréhension du problème ne put être atteinte. Par ailleurs, la version bidimensionnelle du problème fut aussi traitée pour la première fois en 1967, cette fois par Payton, Rich et Vischer [57].

Les outils de simulation ayant progressé, les années 1990 et 2000 amenèrent un regain d'intérêt pour ce problème. Évidemment, ce fait n'est pas étranger à la parution des travaux d'Iijima [34], en 1991, sur les nanotubes de carbones, puis ceux de Geim et Novoselov [56], en 2004, sur le graphène qui ont fait exploser la popularité des matériaux à dimensionnalité réduite. Ainsi, en 1997, Lepri, Livi et Politi montrèrent pour la première fois de manière irréfutable que la conductivité dans les chaînes d'oscillateurs anharmoniques est anormale [40]. Les causes exactes de cet état de fait ont été débattues dans les années suivantes et continuent

à l'être encore aujourd'hui. En deux dimensions, les travaux de Jackson et Mistriotis [36] furent les premiers à soulever la question de la nature normale ou anormale de la conductivité thermique dans la limite thermodynamique. Un portrait complet de la question n'a pas encore été développé, mais il semble qu'il soit possible d'obtenir les deux comportements en fonction de la nature exacte du système.

0.3. RÉGIME BALISTIQUE

Jusqu'ici, nous avons principalement considéré le régime de transport diffusif caractérisé par la loi de Fourier. Celui-ci est généralement sous-tendu à l'échelle microscopique par l'existence de porteurs de chaleur (molécules, phonons, électrons) effectuant une marche aléatoire dictée par leurs collisions avec les surfaces, les imperfections dans les cristaux ou avec les autres porteurs de chaleur. Il existe néanmoins un autre régime très important, le régime balistique, qui survient dans la limite où le libre parcours moyen des porteurs de chaleur est supérieur à la taille du système. Ainsi, la probabilité pour le porteur de chaleur de subir au moins une collision et de pouvoir échanger de l'énergie avec le matériau, ce qui permettrait de créer un état d'équilibre thermodynamique local, est significativement moindre qu'un. Le flux de chaleur n'est alors plus dicté par le gradient de température, mais plutôt par le nombre maximal de porteurs de chaleur pouvant être émis à une extrémité et absorbés à l'autre. C'est aussi ce qui se produit dans le cas d'un ensemble d'oscillateurs dont l'anharmonicité est nulle. Comme il y a absence de collisions à l'intérieur du système, celui-ci est complètement transparent au passage des phonons.

Dans le cas général, l'existence du régime balistique ou diffusif dépend de la taille du système et il existe une transition entre ces deux limites lorsque le libre parcours moyen des porteurs est de l'ordre de la taille du système. Cette zone de transition peut aussi être importante lorsque plusieurs types de porteur existent et possèdent des libres parcours moyens différents. Par exemple, les phonons de hautes fréquences présentent souvent des libres parcours moyens de l'ordre de quelques nanomètres alors que ceux possédant de basses fréquences peuvent parfois parcourir des centaines de nanomètres sans subir de collisions (voir, par exemple, les références [51, 33, 49]).

0.4. CONDUCTIVITÉ ANORMALE

La conductivité thermique anormale est un phénomène mettant en scène un transfert d'énergie se situant entre le régime balistique et le régime diffusif, et ce même lorsque le système possède une grande taille. La particularité la plus significative qui y est associée est que la conductivité thermique κ ne devient alors plus une propriété intensive du matériau comme dans le cas diffusif, mais plutôt une fonction de la taille du système. Par exemple,

pour un modèle un 1D composé de N oscillateurs on a

$$\kappa \sim N^\alpha \quad (0.9)$$

où α est une constante, souvent postulée comme étant universelle et dont différentes équipes ont établi la valeur comme étant $2/5$ [41, 60, 23] ou $1/3$ [53, 50, 16]. Les modèles purement 2D (réseau bidimensionnel oscillant uniquement à l'intérieur du plan) auraient, pour leur part, plutôt le comportement [53, 42]

$$\kappa \sim \log N \quad (0.10)$$

et s'insèrent donc à la limite entre la loi de puissance observée en 1D et la conductivité constante observée en 3D. La situation devient toutefois plus complexe si les oscillations sont aussi permises à l'extérieur du plan, comme dans le cas du graphène en configuration suspendue. Nous reviendrons sur cette question plus loin.

Si on considère notre assemblage d'oscillateurs comme étant un canal entre deux bains de chaleur, la relation 0.9 implique que le courant de chaleur j est donné par

$$j \sim \frac{\Delta T}{N^{1-\alpha}} \quad (0.11)$$

où ΔT est la différence de température entre les deux bains. Comme $\alpha < 1$, la résistance thermique totale (le rapport de proportionnalité entre ΔT et j) augmente moins rapidement que la longueur du système. Ceci contraste avec le cas diffusif qui correspond à $\alpha = 0$, qui implique une croissance linéaire de la résistance, et avec le régime balistique, dans lequel la conductivité n'est peu ou pas influencée par N . Dans le système anormal, les profils de température prennent eux aussi une forme particulière. Plutôt que d'obtenir un gradient constant (avec, potentiellement, une certaine courbure près des extrémités provenant du phénomène de résistance d'interface), comme attendu pour les systèmes normaux, on trouve plutôt un profil en « S » où le gradient de température atteint sa valeur la plus faible au centre de la chaîne. Ce phénomène est illustré à la figure 0.3. Une explication de la conductivité thermique anormale peut être offerte selon plusieurs angles d'approche, mais l'élément le plus important est sans doute la divergence des temps de relaxation associés aux phonons de plus grandes longueurs d'onde. Effectivement, exprimons d'abord la conductivité selon une expression inspirée de la théorie cinétique des gaz

$$\kappa = \frac{1}{D} \int d\mathbf{k} C_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \tau_{\mathbf{k}}. \quad (0.12)$$

où D est la dimension du système, $C_{\mathbf{k}}$ est la chaleur spécifique du mode associé au vecteur d'onde \mathbf{k} , $v_{\mathbf{k}}$ est sa vitesse de groupe et $\tau_{\mathbf{k}}$ est son temps de relaxation moyen. Ainsi, pour les modes acoustiques on sait que lorsque $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$, $C_{\mathbf{k}} = k_B$ la constante de Boltzmann (conséquence du théorème d'équipartition), de même que $v_{\mathbf{k}} = v_c$, la vitesse du son. On obtient aussi $\tau_{\mathbf{k}} \sim \frac{1}{k^\delta}$ peu importe la dimensionnalité du système. Ainsi, le produit total

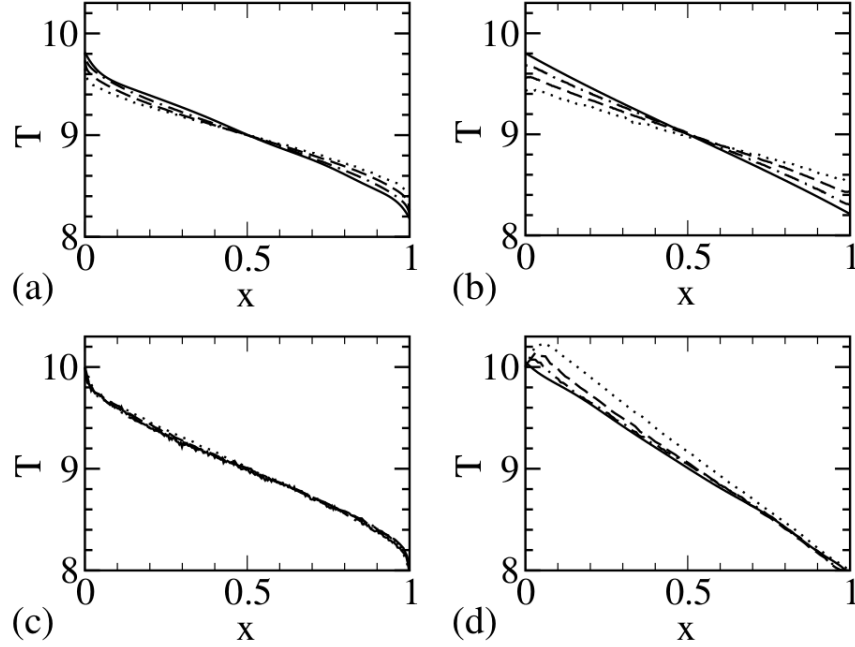


FIGURE 0.3. Profils de température obtenus par des calculs sur le modèle FPU- β , présenté à la section 0.6.1. Les résultats (a) et (b) correspondent à des thermostats stochastiques, tandis que les résultats (c) et (d) correspondent à des thermostats hamiltoniens. Les conditions aux frontières sont fixées pour (a) et (c) et elles sont libres pour (b) et (d). Les différentes courbes correspondent à des chaînes de différentes longueurs. Tiré de Lepri et coll. [42]

implique une divergence de la conductivité dans la limite thermodynamique pour $\delta \geq 1$. On comprend alors pourquoi allonger le système, ce qui mène à l'apparition de modes de vecteurs d'onde de plus en plus courts, permet de faire croître la conductivité thermique. L'intégrale donnée dans l'équation 0.12 implique, par ailleurs, une divergence de la forme $\kappa \sim N^{1-\frac{1}{\delta}}$ [42]. Plus spécifiquement, pour un cristal anharmonique dans la limite thermodynamique le cas 1D présente $\delta > 1$ alors que la divergence logarithmique en 2D s'explique par $\delta = 1$ et que la conductivité constante en 3D s'explique par $\delta < 1$.

Une conséquence intéressante de cette divergence des temps de relaxation est la perte du concept d'équilibre thermodynamique local et donc de la notion d'une température proprement définie. En effet, les porteurs de chaleur de très basses fréquences possédant un libre parcours moyen divergent, ceux-ci ne peuvent jamais présenter une distribution réellement thermalisée. Le nombre de modes présentant cette caractéristique dans un système de taille finie étant très faible, cette complexité théorique est rarement prise en compte. Néanmoins, il vaut mieux garder cette réalité en tête, particulièrement lorsque l'on tente de modéliser des dispositifs pour la nanoélectronique dans lequel cas les gradients de température peuvent être énormes.

0.5. ANALYSE DU TRANSPORT DE CHALEUR PAR SIMULATIONS

Dans cette section, nous traiterons de méthodes employées pour caractériser le transport de chaleur par phonons dans les matériaux isolants. Comme les résultats qui composent l'essentiel de cette thèse sont basés sur des simulations en dynamique moléculaire (MD, *molecular dynamics*), nous mettrons particulièrement l'accent sur cette catégorie d'algorithmes. Nous débuterons en présentant quelques considérations générales, puis une méthode populaire employant la dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD, *non-equilibrium molecular dynamics*), sera la première à être décrite, car celle-ci est peut-être la plus intuitive. Nous irons par la suite plus en détail dans la description de la méthode utilisant la dynamique moléculaire à l'équilibre (EMD, *equilibrium molecular dynamics*) et nous présenterons ses avantages, notamment la possibilité de faire l'analyse des modes normaux (NMA, *normal mode analysis*). Nous terminerons par un bref survol de deux méthodes n'employant pas la MD.

0.5.1. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire désigne une famille d'algorithmes de simulation populaires pour l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles des matériaux. Dans sa conception la plus simple, elle consiste à intégrer les équations du mouvement d'un ensemble de particules, généralement des atomes ou des molécules, en employant tout simplement la mécanique newtonienne. Pour ce faire, il est nécessaire d'établir un potentiel d'interaction $V(\mathbf{r}^N)$ entre les particules qui dépendra de la position relative de celles-ci et, dans certains cas, d'autres variables spécifiques au problème. Le choix de la fonction $V(\mathbf{r}^N)$ est critique : c'est cette fonction qui donnera au matériau toutes ses propriétés mécaniques et vibrationnelles. Aussi, un très grand nombre de potentiels d'interaction ont été développés. Ceux-ci ont parfois des formes très simples, ce qui limite leur fidélité, mais qui permet une implémentation facile et réduit la charge de calcul. Parmi ceux-ci figurent les « potentiels de paire » qui désignent les modèles pour lesquels les interactions peuvent être séparées en une somme de termes n'impliquant que la position de paires d'atomes $V(\mathbf{r}^N) = \sum_{i,j} V_{i,j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Les potentiels plus complexes, dits multi-corps, peuvent dépendre d'autres types de relations telles que de la densité locale ou le rapport angulaire entre les voisins de chaque atome. En outre, les équations du mouvement pertinentes à la simulation sont

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i \quad (0.13)$$

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i^{\text{nh}}(\mathbf{r}^N, t) \quad (0.14)$$

où \mathbf{r}_i correspond à la position de la particule i , \mathbf{v}_i est sa vitesse, m_i sa masse et \mathbf{F}_i^{nh} correspond à l'ensemble des forces non-hamiltoniennes (thermostat, condition aux frontières, etc.) subies par la particule i . Une conception schématique de l'algorithme est présentée à la figure 0.4.

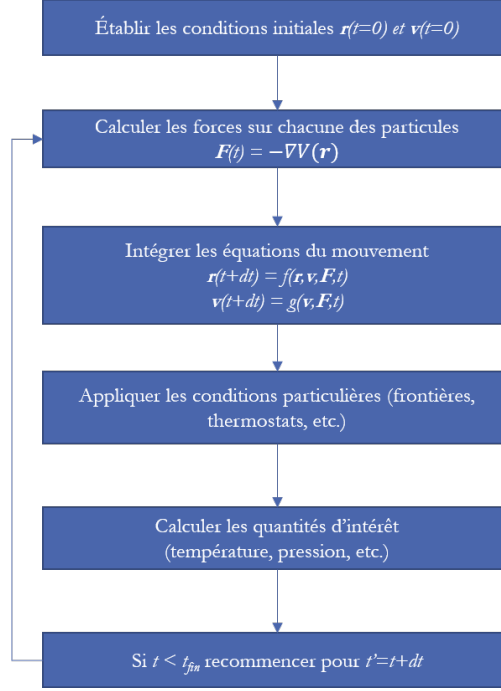


FIGURE 0.4. Schéma d'un algorithme de dynamique moléculaire de base.

Il existe alors une multitude de quantités que l'on peut calculer à partir de la simulation. Celles qui nous intéressent le plus particulièrement sont la température et le courant/flux de chaleur. Dans le premier cas, on utilise tout simplement le théorème d'équipartition appliqué à l'énergie cinétique, valide puisque les effets quantiques sont absents des simulations, qui nous donne l'expression

$$T = \frac{1}{DNk_B} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{m_i}. \quad (0.15)$$

Cette formulation n'est toutefois rigoureuse que lorsqu'un état d'équilibre thermodynamique local est présent ce qui implique que la distribution des populations des porteurs de chaleur est relativement proche d'une distribution de Bose-Einstein. Ceci exclut les situations où des gradients importants dans la densité d'énergie sont présents, une situation courante dans les systèmes micro- ou nanoscopiques, ou lorsque différents degrés de liberté sont très faiblement couplés, comme dans le cas des conducteurs anormaux. La formule 0.15 est néanmoins couramment employée comme indicateur du niveau d'excitation du système.

Pour ce qui est du courant de chaleur, on place le système dans un état d'équilibre mécanique, puis on calcule le taux de travail effectué par les particules situées dans une région du système sur celles situées dans une autre région. Ainsi, si on sépare l'espace entre une région A et une région B par une frontière imaginaire, le courant de chaleur $\mathbf{j}_{A \rightarrow B}$ entre A et B est

$$\mathbf{j}_{A \rightarrow B} = \frac{1}{2} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)(\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) \cdot \mathbf{F}_{ji} \quad (0.16)$$

où \mathbf{F}_{ji} est la force exercée sur la particule j par la particule i . Cette expression cause toutefois des problèmes si la fonction d'interaction $V(\mathbf{r}^N)$ n'est pas séparable en une somme d'interactions de paires. Des formulations plus sophistiquées ont néanmoins été développées pour remédier à ce problème [17]. En régime stationnaire, le choix du plan de séparation n'a que peu d'importance, car tous les plans parallèles définis de cette façon devront, en moyenne, permettre le calcul de la même valeur pour $\mathbf{j}_{A \rightarrow B}$. Dans les cas qui font l'objet de cette thèse, les interactions interatomiques sont de courte portée, ce qui permet de ne prendre en compte que les atomes présents dans le voisinage du plan pour lequel on tente de calculer le courant de chaleur. Aussi, on peut obtenir le courant total \mathbf{J} en intégrant l'expression 0.16 sur tout le volume du système

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)(\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) \cdot \mathbf{F}_{ji}. \quad (0.17)$$

Cette quantité est centrale aux algorithmes EMD.

Tel que noté plus tôt, les algorithmes conventionnels de dynamique moléculaire ne peuvent pas prendre compte d'effets quantiques. Le sérieux de cette lacune est assujéti au choix du système à l'étude. Par exemple, l'absence complète d'électrons libres rend la simulation du transport de chaleur dans les métaux impossible. De même, si le système possède des modes propres de très hautes énergies - de par la présence d'atomes légers ou de liens très rigides - ou si les calculs sont effectués à basse température, des effets quantiques devraient apparaître. Ceux-ci se manifesteraient par le « gel » des modes de vibration de hautes fréquences lorsque le nombre moyen de quanta par modes est de l'ordre de l'unité. Toutefois, cet effet n'est pas pris en compte par les algorithmes de dynamique moléculaire usuels, ce qui réduit la fiabilité des simulations. Un indicateur important pour juger de la gravité du problème est le rapport entre la température du matériau et sa température de Debye

$$T_D \equiv \frac{hc_s}{2k_B} \sqrt[3]{\frac{6N}{\pi V}} \quad (0.18)$$

où h est la constante de Planck, N est le nombre d'atomes composant le cristal et V est le volume du cristal. En pratique, $k_B T_D$ est une mesure approximative de l'énergie propre $\hbar\omega_s$ des phonons les plus énergétiques. Idéalement, les simulations devraient être effectuées à une température significativement supérieure à la valeur donnée par T_D . Des algorithmes plus sophistiqués permettent néanmoins de pallier ces limitations [4, 7, 29]. Un de ces algorithmes est brièvement présenté au chapitre 2 et le lecteur pourra trouver une discussion plus approfondie de la question au chapitre 3. Malgré tout, cette limitation demeure sérieuse, les options disponibles étant soit très complexes et difficilement applicables, soit simplistes et peu fiables.

0.5.2. Dynamique moléculaire hors équilibre

Un algorithme populaire pour le calcul de la conductivité thermique tire profit de cette définition de la conductivité

$$\kappa = \frac{j}{\Delta T/L} \quad (0.19)$$

où j est le courant de chaleur et L est la longueur du système. Il s'agit donc de simuler des régions agissant comme deux bains de chaleur ayant chacun leur propre température et de calculer le courant de chaleur moyen en fonction de la longueur du système. Cette configuration, qui s'apparente à certaines approches expérimentales, est illustrée à la figure 0.5. De nombreux algorithmes permettant de forcer un groupe de particules à conserver une température donnée (thermostat) existent. Certains de ceux-ci prennent la forme d'un terme supplémentaire dans l'hamiltonien (dynamique hamiltonienne), ce qui peut permettre des gains d'efficacité lors de l'intégration des équations du mouvement. D'autres emploient des corrections aléatoires non-hamiltonienne (dynamique stochastique) ce qui permet une plus grande flexibilité. Aussi, le spectre d'excitation propre ainsi que la force du couplage du thermostat avec le système varient d'un choix à l'autre. Dans le cas d'un système diffusif ceci ne présente pas de problème, mais dans le cas d'un système anormal les résultats peuvent être tributaire du thermostat choisi [15]. La situation est rendue encore plus complexe par le choix des conditions aux frontières données au modèle. La figure 0.3 présente les profils de température obtenus pour deux types de thermostats associés à des conditions aux frontières fixes (les atomes situés aux extrémités sont artificiellement maintenus en place) ou libres. La figure 0.5 présente une troisième option : l'emploi de conditions aux limites périodiques. Le

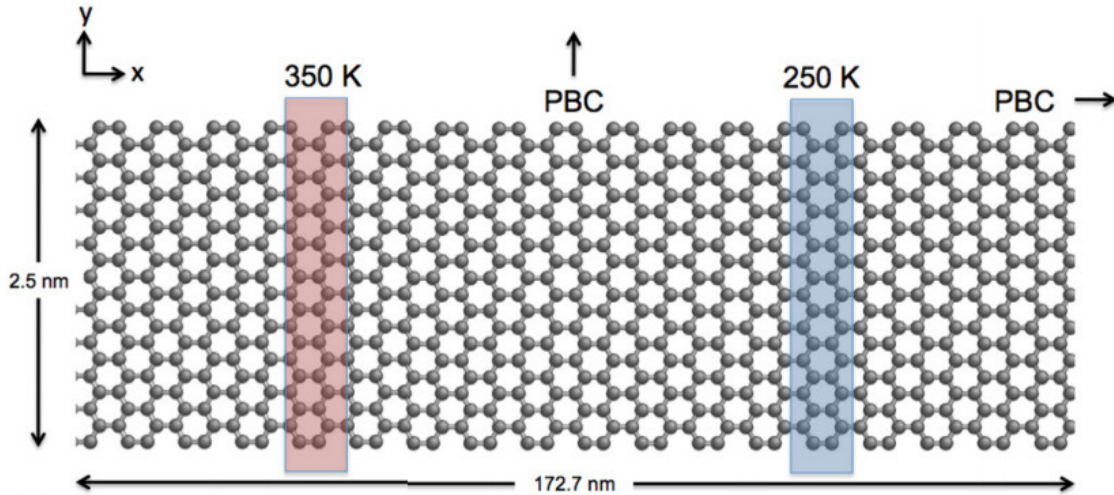


FIGURE 0.5. Configuration associée à un calcul de conductivité thermique par NEMD. Les zones colorées représentent les régions où les thermostats sont appliqués. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans chacune des directions ce qui permet d'utiliser la région centrale de même que les régions externes pour le calcul de la conductivité.

choix de la température des bains de chaleur n'est pas plus trivial. D'une part, il est avantageux d'employer un écart ΔT relativement grand afin de diminuer l'importance relative des fluctuations. Toutefois, une simulation a pour but d'obtenir la conductivité $\kappa(T)$ associée à une température spécifique qu'on suppose être $T = \frac{1}{2}(T_+ + T_-)$, la moyenne de la température des deux bains de chaleur. Le danger associé à l'emploi d'une trop grande différence ΔT est que la conductivité thermique soit significativement différente à chaque extrémité de la chaîne. Le résultat obtenu par l'application de l'éq. 0.19 est alors une moyenne de toutes les conductivités entre $\kappa(T_-)$ et $\kappa(T_+)$.

D'autres problèmes provenant de la taille finie du système doivent aussi être pris en compte. Même dans le cas d'un conducteur de chaleur normal il est nécessaire de s'assurer que cette taille soit significativement supérieure au libre-parcours moyen de tous les modes présents dans le système pour s'assurer de ne pas être dans le régime balistique. On peut y parvenir à l'aide d'une connaissance préalable du système ou, tout simplement, en augmentant la taille du système jusqu'à obtenir une valeur κ stable en fonction de N . Les choses se compliquent encore dans le cas d'un système anormal où une croissance de κ en fonction de L est attendue même lorsque le système est très long. Pour des systèmes de petites tailles, cet effet est presque impossible à distinguer du régime balistique. Comme on ne connaît pas *a priori* la longueur requise pour atteindre le régime asymptotique, il est nécessaire d'effectuer des simulations de plus en plus longues jusqu'au point où une loi de puissance claire semble émerger. La figure 0.6 illustre cette procédure ; les données pour $N \lesssim 10^4$ ne sont pas prises en compte dans le calcul de la tendance, car on se trouve encore dans le régime balistique. Comme on peut le voir sur la figure, ajouter un seul point dans le calcul de la tendance, une décision somme toute arbitraire, peut modifier grandement la tendance. Il faut donc faire preuve de prudence par rapport aux conclusions tirées d'une telle démarche.

0.5.3. Dynamique moléculaire à l'équilibre

L'autre *modus operandi* employé pour calculer la conductivité thermique d'un matériau est l'approche utilisant la dynamique moléculaire à l'équilibre et l'application de la théorie de la réponse linéaire. Ainsi, il existe un ensemble de relations, dites de Green-Kubo (GK), qui peuvent être mises à profit pour exploiter le rapport entre les fluctuations statistiques du système et ses coefficients de transports [21]. Dans le cas du transport de chaleur, on trouve

$$\kappa^{ij} = \frac{1}{k_B T^2} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_0^\tau dt \langle J^i(0) J^j(t) \rangle, \quad (0.20)$$

où J^i est la composante du courant de chaleur total selon un axe i et κ^{ij} est le tenseur de conductivité thermique. Dans tous les cas qui nous intéressent dans cette thèse le transport est unidimensionnel ou isotrope, nous traiterons donc le tenseur comme un scalaire. On voit donc que la conductivité est directement liée à la dissipation des fluctuations autour de l'équilibre. Cette relation découle de l'hypothèse de régression d'Onsager qui dit qu'il

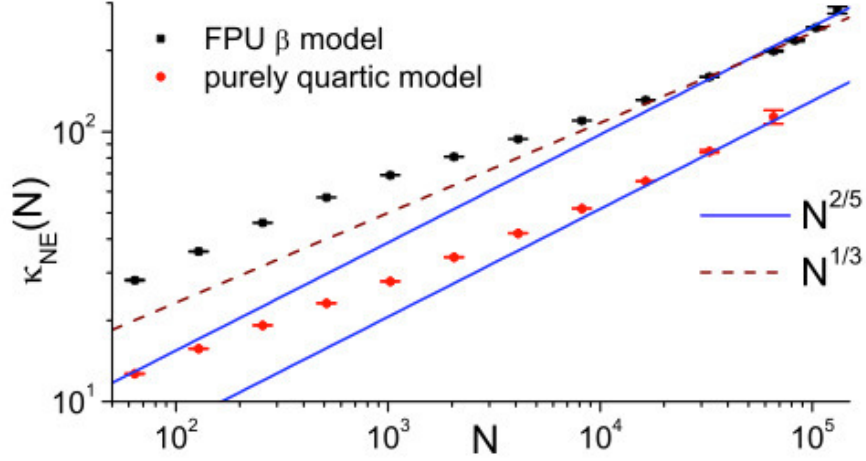


FIGURE 0.6. Conductivité en fonction de la longueur du système N pour la chaîne FPU- β et le modèle quartique, tous deux présentés à la section 0.6.1. On voit que différentes lois de puissance peuvent sembler appropriées pour décrire le régime asymptotique selon le nombre de données considérées. Résultats tirés de Wang et Wang [66].

n'existe pas de moyen de différencier les dernières étapes de la relaxation d'un processus hors équilibre et la dissipation de fluctuations autour de l'équilibre. Les forces ramenant le système à l'équilibre sont les mêmes dans chaque cas, duquel fait on peut prouver l'équation 0.20.

La moyenne d'ensemble, indiquée par la notation $\langle \dots \rangle$, peut être approximée par deux autres types de moyennes agissant de façons complémentaires. D'abord, pour chaque simulation on s'appuie sur l'hypothèse ergodique qui nous permet de prendre une moyenne temporelle comme échantillon représentatif de l'ensemble. La fonction de corrélation $\langle J(0)J(t) \rangle$ peut donc être calculée en utilisant les valeurs $J(t')J(t'+t)$ pour tout $t' \in [0, t_{\text{fin}} - t]$. Ensuite, on effectue une deuxième moyenne sur un ensemble de simulations possédant chacune des conditions initiales légèrement différentes, ce qui permet de sonder efficacement différentes régions de l'espace de phase et de paralléliser presque parfaitement le calcul.

Avant d'expliquer concrètement comment effectuer ce calcul, quelques commentaires sont nécessaires [42, 15] : en premier lieu, la dérivation des relations de GK se base généralement sur la présence d'un champ faible servant de perturbation infinitésimale à l'hamiltonien. Or, dans le cas de perturbations thermiques, un tel champ n'existe pas réellement et il faut alors supposer qu'il existe un équilibre thermodynamique local, ce qui peut parfois être remis en doute, particulièrement lorsque l'on étudie des modèles présentant une conductivité anormale. Il semble néanmoins que les résultats obtenus par cette méthode soient équivalents à ceux trouvés par la méthode NEMD dans tous les cas où la comparaison a été entreprise. Ensuite, il faut remarquer que le courant considéré ici exclut les contributions dues à la convection. Concrètement, ceci s'exprime par

$$J = J' - (E + PV)v, \quad (0.21)$$

où J' est le courant réel, E est l'énergie du système, P la pression, V son volume et v sa vitesse nette. Dans une simulation, on s'affranchira simplement du problème en s'assurant que la quantité de mouvement initiale du système est exactement zéro. Finalement, l'ordre des limites dans l'équation 0.20 doit être strictement respecté. On peut même montrer qu'une inversion de celles-ci amène une valeur nulle pour la conductivité. Concrètement, ceci implique, avant tout, l'emploi de conditions aux limites périodiques.

Lors des simulations, on commence par initialiser notre chaîne à une énergie donnée. Après une courte période de relaxation celle-ci atteindra un état d'équilibre et on peut alors lui associer un ensemble thermodynamique. La dynamique découlant d'un hamiltonien sans dépendance explicite au temps, l'énergie totale est conservée. Comme il en va de même pour le volume et le nombre de particules, on peut conclure qu'il s'agit ici de l'ensemble micro-canonique (ou NVE). Ainsi, lorsque la distribution des vitesses des particules a atteint une forme représentative de cet ensemble, on peut débiter l'enregistrement des fluctuations du flux de chaleur. Dans le cas d'une conductivité normale, la corrélation $\langle J(0)J(t) \rangle$ possèdera une valeur initiale $\langle J(0)J(0) \rangle$ maximale, puis s'atténuera graduellement pour ultimement atteindre zéro. À partir du calcul de l'intégrale (sur un intervalle de temps fini) on obtiendra une valeur pour κ . Dans le cas d'une conductivité anormale, on obtient après un temps suffisamment long $\langle J(0)J(t) \rangle \sim t^\beta$ avec $\beta \geq -1$ qui cause une divergence de l'intégrale à l'infini. Cette divergence est généralement interprétée en remplaçant la limite supérieure de l'intégrale dans l'équation 0.20 par $\tau = L/v_c$ où v_c est la vitesse du son. Le raisonnement derrière ceci est qu'il s'agit approximativement du temps nécessaire pour qu'une perturbation traverse un système de taille L ; le temps de corrélation maximal serait donc de cet ordre. Il n'existe toutefois pas de preuve rigoureuse que cette procédure soit correcte. Malgré tout, on obtient ainsi $\kappa \propto N^{\beta+1}$ avec un exposant $\beta = \alpha - 1$ en accord avec les résultats NEMD.

Malgré l'emploi de conditions aux limites périodiques, la méthode EMD peut quand même souffrir d'effets de taille finie. On comprendra ceci en considérant les modes propres de notre modèle : puisqu'il n'existe que DN degrés de liberté réellement indépendants, le nombre de modes propres est aussi limité à DN . Ceci amène deux problèmes potentiels lorsque l'on s'intéresse à la limite thermodynamique : le premier se rapporte à l'existence des processus de collisions entre phonons. Au plus bas ordre, une collision n'est possible que si les trois modes impliqués remplissent les conditions

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' \quad (0.22)$$

$$\omega_s = \omega_{s'} + \omega_{s''} \quad (0.23)$$

où ω_s correspond à la fréquence propre du mode $s = (m, \mathbf{k})$ où m identifie la branche de la relation de dispersion et \mathbf{k} est le vecteur d'onde. Un nombre fini de modes confine \mathbf{k} et ω_s à un ensemble de valeurs discrètes plutôt qu'à une fonction continue ce qui peut réduire le nombre de processus disponibles. L'autre problème provient de l'étude du comportement

asymptotique de la fonction de corrélation $\langle J(0)J(t) \rangle$. Puisque la limite $t \rightarrow \infty$ est dictée par la dynamique des modes de plus grandes longueurs d'onde, on atteint éventuellement le point où la relaxation de tous les modes est complétée plutôt que d'observer la relaxation d'un nombre infini de modes dont le temps de vie est de plus en plus long. Comme dans le cas de la méthode NEMD, il revient alors à l'utilisateur de déterminer si la taille du système est suffisante pour observer le régime asymptotique. Néanmoins, la taille nécessaire pour obtenir des résultats approchant la limite thermodynamique est, en pratique, beaucoup plus modeste lors de l'utilisation de la méthode EMD et ce, peu importe la dimensionnalité du modèle.

0.5.4. Analyse de modes normaux

Un avantage important de la méthode EMD est qu'il est possible de tirer plus d'informations d'une simulation en effectuant une décomposition modale du courant de chaleur. L'idée générale est que, comme l'on connaît les composantes harmoniques des forces interatomiques, il est aisé de calculer les modes propres du système. À partir des déplacements atomiques q enregistrés lors de nos simulations et des vecteurs propres des phonons ϵ_s , il est possible de calculer les coordonnées propres Q_s et P_s du mode s par la transformation

$$Q_s = \sum_l^N \sum_b^{n_s} \sum_a^d \sqrt{\frac{M_b}{N}} q_{lba} (\epsilon_s^{ba})^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l) \quad (0.24)$$

$$P_s = \sum_l^N \sum_b^{n_s} \sum_a^d \sqrt{\frac{M_b}{N}} \dot{q}_{lba} (\epsilon_s^{ba})^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l) \quad (0.25)$$

où les indices l , b et a réfèrent, respectivement à une cellule-unité, à un atome à l'intérieur de celle-ci et à une direction de l'espace. Les constantes M_b , N et \mathbf{x}_l donnent, quant à elles, la masse de l'atome de type b , le nombre de cellules-unité formant le réseau et la position de l'origine de la cellule-unité l . Cette transformation est facilitée par l'emploi d'un algorithme de transformée de Fourier rapide. À partir de ces variables, il devient possible « d'observer » l'évolution de modes normaux dans le temps.

Comme l'emploi de cette méthode est central aux travaux rapportés dans les chapitres 1-4, nous tenterons d'éviter la redondance en n'ajoutant ici que quelques concepts fondamentaux. D'abord, notons qu'on peut employer cette méthode pour calculer une approximation harmonique de l'énergie du mode s sous la forme

$$E_s = \frac{P_s P_s^*}{2} + \frac{\omega_s^2 Q_s Q_s^*}{2}. \quad (0.26)$$

On peut faire de même avec le courant de chaleur

$$J_s = v_s \omega_s \text{Im}(P_s^* Q_s), \quad (0.27)$$

et de même avec la population du mode

$$n_s = \frac{1}{2} \left(\frac{P_s P_s^*}{\omega_s} + \omega_s Q_s Q_s^* + \text{Im}(P_s^* Q_s) \right). \quad (0.28)$$

L'intérêt est ensuite de se servir de l'une de ces fonctions pour obtenir le temps de relaxation des modes. En postulant que le taux de relaxation est exponentiel, on peut obtenir, par exemple,

$$\tau_s = \frac{\int_0^\infty \langle J_s(0) J_s(t) \rangle dt}{\langle J_s(0)^2 \rangle} \quad (0.29)$$

et similairement pour E_s et n_s . Une telle information peut être utilisée pour calculer, par l'équation de Debye, une approximation de la conductivité du cristal entier

$$\kappa = \frac{1}{DV} \sum_s C_s v_s^2 \tau_s \quad (0.30)$$

ou encore la conductivité d'un seul mode s par $\kappa_s = \frac{1}{DV} C_s v_s^2 \tau_s$.

Cette analyse, généralement valide pour les modèles 3D, prend toutefois pour acquis la parfaite applicabilité du modèle du gaz de phonons. Dans les faits, il est absolument possible que des corrélations substantielles se créent entre les différents modes. Cette question, de même que les conséquences qui y sont associées, forment, en fait, une part importante des chapitres qui suivent. Heureusement, l'équation 0.20 nous renseigne directement sur la meilleure façon d'élargir notre analyse. On débute en soulignant que $J \approx \sum_s J_s$ (exact dans la limite harmonique), qui permet la décomposition

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 V} \sum_{ss'} \int_0^\infty \langle J_s(0) J_{s'}(t) \rangle dt. \quad (0.31)$$

La somme sur s et s' présente deux types de termes : les termes diagonaux $s = s'$ et les termes hors diagonale/croisés $s \neq s'$. L'hypothèse du « chaos moléculaire » derrière le modèle du gaz de phonons consiste à négliger l'ensemble des termes hors diagonale $\sum_{s \neq s'} \int_0^\infty \langle J_s(0) J_{s'}(t) \rangle dt$, selon l'argument que les corrélations sont aléatoires ou qu'elles se dissipent instantanément. D'ailleurs, en utilisant cette approximation il est possible de montrer que les expressions 0.30 et 0.31 sont équivalentes. En effet, en remplaçant l'équation 0.29 dans l'équation 0.31 on trouve

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 V} \sum_s \tau_s \langle J_s(0)^2 \rangle \quad (0.32)$$

qui devient

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 V} \sum_s v_s^2 \tau_s \langle \Delta E_s(0)^2 \rangle \quad (0.33)$$

et sachant que les fluctuations de l'énergie d'un système sont liées à sa chaleur spécifique par la relation

$$\langle \Delta E_s(0)^2 \rangle = C_s k_B T^2 \quad (0.34)$$

ce qui produit le résultat attendu $\kappa = \frac{1}{DV} \sum_s C_s v_s^2 \tau_s$. Le facteur D^{-1} provient, dans le cas général, du produit scalaire $D^{-1} = \sum_s (\mathbf{v}_s \cdot \hat{\mathbf{x}})^2$ entre la vitesse du mode et la direction du flux de chaleur (on suppose que le système est isotrope).

Toutefois, nous verrons plus loin que l'hypothèse du chaos moléculaire n'est pas universellement applicable et que la conductivité peut posséder à la fois une forte contribution des termes diagonaux et des termes non-diagonaux. On a donc plutôt affaire à un « liquide de phonons ». En ce sens, il est bienvenu de définir deux temps de relaxation pour le mode s : d'abord le temps de relaxation diagonal, donné par l'expression 0.29, puis le temps de relaxation total

$$\tau_s^t = \frac{\int_0^\infty \langle J_s(0) J(t) \rangle dt}{\sqrt{\langle J_s(0)^2 \rangle \langle J(0)^2 \rangle}}. \quad (0.35)$$

La première quantité est une approximation caractéristique du gaz de phonons, tandis que la deuxième permet une meilleure représentation qui prend en compte les effets de corrélations provenant de l'interaction anharmonique et caractérisant une corrélation persistante entre des phonons appartenant à des modes différents. Nous caractérisons ces derniers par l'appellation « effets multi-corps » (*many-body effects*). Notons ici que cette nomenclature n'est aucunement liée à l'emploi de potentiels d'interaction multi-corps utilisés pour la MD. À preuve, des effets multi-corps sont obtenus pour tous les systèmes 1D et 2D présentés aux chapitre 1-4, et ce malgré que seuls des potentiels de paire soient mis à profit aux chapitres 1 et 4.

0.5.5. Autres méthodes

Bien d'autres approches théoriques ont été mises en oeuvre pour tenter d'analyser le transport de chaleur dans les isolants, incluant d'autres algorithmes de MD. Ici, nous nous concentrerons plutôt sur deux méthodes mettant directement l'accent sur la dynamique des phonons. Ces méthodes ont des propriétés qui les rendent complémentaires aux simulations de MD. Bien qu'elles ne soient pas employées dans les chapitres suivants, elles sont présentées ici à titre de points de comparaison. Ceci est particulièrement crucial car les expériences sur le transport de chaleur à l'échelle nanoscopiques sont particulièrement difficiles et que leurs sources d'erreurs sont nombreuses. Par rapport à la MD, ces deux méthodes possèdent des avantages et des inconvénients qu'il est important de comprendre : d'abord, elles possèdent l'avantage de traiter la nature quantique du problème de manière plus rigoureuse. Ensuite, elles permettent l'emploi de relations de dispersion tirées directement de simulations *ab initio* et donc très précises. Les propriétés vibrationnelles des matériaux simulés par MD sont plutôt dictées par des considérations pratiques liées au potentiel d'interaction, leur niveau d'exactitude varie donc passablement. En contrepartie, les méthodes présentées ici sont des méthodes perturbatives. Il est donc attendu que leur précision sera optimale pour des systèmes où les effets de l'anharmonicité sont faibles. La MD ne présentant que peu ou

pas ce problème, il s'agit de son principal atout. Le traitement qui suit est inspiré par le livre de Srivastava [63].

La première approche consiste à résoudre l'équation de Peierls-Boltzmann en utilisant une approximation de l'opérateur de collision à l'ordre inférieur (pour simplifier la notation considérons un modèle élémentaire en 1D) ce qui donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_k}{\partial t} + v_k \cdot \nabla N_k = \iint dk' dk'' \left(\frac{1}{2} [N_k(N_{k'} + 1)(N_{k''} + 1) - (N_k + 1)N_{k'}N_{k''}] W_{kk'k''} \right. \\ \left. + [N_k N_{k'} N_{k''} - (N_k + 1)(N_{k'} + 1)N_{k''}] W_{kk'k''} \right), \quad (0.36) \end{aligned}$$

où le taux de diffusion $W_{kk'k''}$ est donné par la règle d'or de Fermi. Comme il s'agit d'une équation intégral-différentielle de plusieurs variables, une solution directe n'existe évidemment pas. On procède plutôt en linéarisant l'équation par rapport à l'écart de N_k par rapport à sa valeur d'équilibre $\delta N_k = N_k - \bar{N}_k$, ce qui permet d'obtenir une solution au premier ordre. Le terme de droite prend alors la forme $\left(\frac{\partial N_s}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = -\frac{\delta N_k}{\tau_k^{\text{smrt}}}$. C'est le *single-mode relaxation time approximation* (SMRTA). Tout comme l'équation 0.29, le temps de relaxation τ_k^{smrt} ne prend pas en compte les effets de rétroaction influençant la dynamique des porteurs. Donc, si le même potentiel d'interaction est utilisé pour chacune des méthodes, ces deux approximations devraient produire des résultats similaires. Pour aller au-delà de cette limitation, il faut obtenir une solution complète à l'équation 0.36. Une façon d'y parvenir est de réutiliser la solution SMRTA dans l'équation linéarisée pour converger vers une solution autocohérente.

La deuxième méthode, très puissante, est le calcul des fonctions de Green hors équilibre (*nonequilibrium Green's function method*, NEGF). En quelques mots, la méthode demande de poser un hamiltonien composé de cinq termes

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{bd}} + H_{\text{bg}} + H + H_{\text{id}} + H_{\text{ig}} \quad (0.37)$$

Deux termes, H_{bd} et H_{bg} , correspondent aux bain de chaleur de droite et de gauche qui sont tous deux représentés par un ensemble infini d'oscillateurs harmoniques. Le troisième terme, H , qui prend la forme donnée par l'équation 0.4 correspond au système à l'étude. Les deux derniers termes, H_{id} et H_{ig} , correspondent à chacun des termes d'interaction entre les deux bains et la section centrale. On utilise ensuite la méthodologie associée aux fonctions de Green pour obtenir l'opérateur densité associé à l'hamiltonien total dans le régime stationnaire. Cet opérateur nous donne la distribution statistique des états quantiques du système. À partir de celui-ci, il est possible de calculer la fonction de transmittance pour chacun des modes de vibration du système et, par suite, la conductivité thermique. Cette procédure présente l'avantage d'être la seule à aller au-delà de l'approximation semi-classique pour la dynamique des phonons. Par contre, comme elle présente toutes les complications typiquement associées à la solution du problème à N-corps, son application a été relativement limitée jusqu'à présent.

0.6. DESCRIPTION DES SYSTÈMES À L'ÉTUDE

Les travaux rapportés dans les chapitres suivants portent sur deux types de modèles : d'un côté, des modèles « jouets » purement unidimensionnels (chapitres 1 et 4) et, de l'autre, le graphène, un modèle bidimensionnel réaliste (chapitres 2 et 3). Je présente ici les caractéristiques élémentaires de ces matériaux en relation avec le transport de chaleur.

0.6.1. Modèles unidimensionnels

Il existe une panoplie de modèles jouets 1D employés pour l'étude du transport de chaleur. À l'origine, leur intérêt provenait simplement de leur simplicité autant d'un point de vue analytique que pour le calcul numérique. Il est néanmoins rapidement devenu évident que ceux-ci présentaient une richesse phénoménologique qui dépasse, par certains aspects, celle qu'on retrouve dans les systèmes 3D. Les simulations de Fermi, Pasta et Ulam en sont probablement le meilleur exemple. De plus, la notion d'universalité en fait d'intéressants bancs d'essais. En effet, l'existence d'un petit nombre de propriétés communes dans l'hamiltonien d'un ensemble de systèmes, comme la dimensionnalité, peut suffire à leur conférer des comportements asymptotiques similaires. L'exposant α , décrivant la divergence de la conductivité thermique, est un exemple de ceci. Aussi, il est bien possible que les propriétés de ces modèles simples deviennent similaires à celles d'un nanotube de carbone ou même d'un nanofil lorsque ceux-ci sont étudiés à des échelles de temps et de longueur appropriées. La tâche revient néanmoins au théoricien de découvrir quels sont exactement ces ingrédients cruciaux, ces propriétés communes et ces échelles appropriées.

On peut débiter l'étude « taxonomique » des modèles 1D en faisant la distinction entre les modèles de type gaz et les modèles de type réseau. Le premier groupe représente des ensembles de particules entrant en collision de façon ponctuelle, tandis que le deuxième permet de décrire des particules dont les interactions sont continues et peuvent s'exercer à distance. Ces derniers se rapprochent beaucoup plus de la dynamique attendue dans un cristal et nous nous intéresserons donc uniquement à ceux-ci. Malgré que ces questions soient aussi d'un grand intérêt, nous ne traiterons pas ici des modèles pour lesquels la cellule-unité est composée de plusieurs atomes ou des modèles présentant du désordre. La question du désordre est particulièrement intéressante et a fait l'objet de plusieurs études, mais comme nos méthodes sont beaucoup plus facilement applicables à des modèles parfaitement périodiques, nous avons choisi ne pas nous y attaquer pour le moment. Le lecteur intéressé pourra néanmoins se référer à la revue de la littérature offerte par Dhar [15] pour obtenir un portrait général de la question. Une dernière division est celle qui existe entre les systèmes purement unidimensionnels et ceux permettant le déplacement des atomes en deux ou trois dimensions.

Quoique des différences puissent s'afficher au niveau des exposants qui décrivent l'augmentation de la conductivité en fonction de la taille du système ou sa variation en fonction de la température, ces modèles sont fondamentalement similaires aux modèles purement 1D.

Malgré le grand nombre de modèles déjà mis de côté, il reste encore une distinction importante entre ces modèles et il s'agit du choix du potentiel régissant l'interaction entre les atomes. En général, une interaction significative peut exister entre une particule et ses voisins non-immédiats. Toutefois, comme on tente de ne pas s'éloigner outre mesure de la modélisation de matériaux réels, on considérera le plus souvent que la distance des deuxièmes voisins dans la chaîne est déjà suffisamment grande pour que l'interaction soit négligeable. Comme on se base de plus sur la supposition que les vibrations sont de faibles amplitudes, il est possible de représenter n'importe quel potentiel continu par une série de puissance équivalente. On peut donc écrire un hamiltonien général remplissant toutes ces conditions sous la forme

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{s=2}^{\infty} \sum_{i=1}^N \frac{g_s}{s} (q_{i+1} - q_i)^s + \sum_{s=2}^{\infty} \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_s q_i^s}{s} \quad (0.38)$$

où p_i et q_i représentent la quantité de mouvement de même que le déplacement par rapport à la position d'équilibre de chacune des particules, m représente la masse des atomes alors que g_s et σ_s sont des constantes choisies pour caractériser l'interaction propre à un modèle spécifique. De plus, comme les déplacements q_i sont supposés petits, il est généralement possible de tronquer la somme selon s après quelques termes. On opte donc pour $g_s = 0$ et $\sigma_s = 0$ pour tous les termes pour lesquels $s > 4$. Il existe une différence très importante entre le premier groupe (termes g_s) et le deuxième groupe (termes σ_s) de termes d'interaction : le premier groupe est invariant par translation dans l'espace, contrairement au second. Le théorème de Noether stipulant que la conservation de la quantité de mouvement est une conséquence de l'invariance par translation, le choix d'un modèle pour lequel certaines constantes σ_s sont non-nulles rend cette loi de conservation inapplicable. Comme nous le verrons au chapitre 1, ceci a des conséquences importantes pour le transport de chaleur. En effet, les modèles invariants par translation produisent un transport de chaleur anormal alors que les modèles non-invariants par translation sont des conducteurs de chaleur normaux. De plus, on verra plus bas que l'emploi de termes σ_s non-nuls confère un terme de masse au spectre d'énergie des phonons, c'est-à-dire que leur énergie propre devient non-nulle même lorsque leur vecteur d'onde est nul.

Le sens physique de ces deux types de termes est lui aussi différent. Les termes g_s présentent une interaction qui est une fonction de la distance ($q_{i+1} - q_i$) entre deux particules voisines conformément à ce qui attendu pour deux atomes en interaction. Les particules se repoussent donc lorsque leur distance est inférieure à la distance d'équilibre et s'attirent lorsque leur distance est trop grande. De leur côté, les termes σ_s dépendent uniquement de la

position absolue de chaque particule, ce qui peut être interprété comme l'ancrage de la particule à un élément extérieur à la chaîne. Physiquement, cet ancrage pourrait correspondre, par exemple, à l'effet, d'un champ électromagnétique externe ou encore à celui d'une surface qui agirait comme substrat et sur lequel la chaîne atomique serait posée.

Un exemple populaire d'un modèle conservant la quantité de mouvement est le modèle FPU- α

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{K}{2} \sum_{i=1}^N (q_{i+1} - q_i)^2 + \frac{\alpha}{3} \sum_{i=1}^N (q_{i+1} - q_i)^3 \quad (0.39)$$

où $g_2 = K$ et $g_3 = \alpha$ sont des constantes (α n'est aucunement liée à l'exposant représenté par le même symbole, malgré que l'usage ait consacré ces choix malencontreux). Ce modèle est essentiellement la forme la plus simple que peut prendre une chaîne d'oscillateurs anharmoniques en 1D. Un autre choix populaire est le modèle FPU- β

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{K}{2} \sum_{i=1}^N (q_{i+1} - q_i)^2 + \frac{\beta}{4} \sum_{i=1}^N (q_{i+1} - q_i)^4 \quad (0.40)$$

où, ici non plus, la constante $g_4 = \beta$ n'est pas (directement) liée à l'exposant β ou à la température. Théoriquement, son intérêt est qu'il présente un hamiltonien symétrique par renversement de l'espace. Au niveau pratique, on le préfère au modèle précédent, car son énergie potentielle est bornée par le bas, ce qui garantit la stabilité du modèle, même lorsque la température est très élevée. Un troisième modèle, le modèle quartique, est apparenté au modèle FPU- β , à la différence que l'on prend $K = 0$, c'est-à-dire

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{\beta}{4} \sum_{i=1}^N (q_{i+1} - q_i)^4. \quad (0.41)$$

Pour comprendre leur dynamique au niveau microscopique, revenons d'abord sur l'idée que les modes normaux sont établis par la part linéaire de la force, c'est-à-dire la partie harmonique de l'interaction. À basse température, les fréquences propres pour les réseaux FPU- α et FPU- β sont donc données par la relation bien connue

$$\omega_k^2 = 4\omega_0^2 \sin^2 \left(\frac{k'}{2} \right) \quad (0.42)$$

où $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$ et $k' = \frac{2\pi k}{N}$. Ceci implique aussi

$$v_k = \frac{\partial \omega_k}{\partial k'} = \omega_0 \cos \left(\frac{k'}{2} \right). \quad (0.43)$$

On peut maintenant se demander quels sont les modes propres du modèle quartique. La réponse (confirmée par simulations [44]) se trouve en prenant une approche champ moyen pour l'hamiltonien. L'énergie potentielle prend alors la forme $\frac{\beta}{2} \langle (q_{i+1} - q_i)^2 \rangle (q_{i+1} - q_i)^2$ que l'on peut interpréter comme une interaction harmonique mais dans une chaîne dont la rigidité est donnée par le niveau d'énergie dans le système. Dans ce cas particulier on obtient une

interaction harmonique effective $K_{\text{eff.}} \sim \sqrt{T}$. Un phénomène similaire se produit pour le modèle FPU- β qui présente une renormalisation de l'énergie de ses modes propres de la forme $K_{\text{eff.}} = K(1 + \delta)$ où la correction δ prend la forme

$$\delta = \frac{\int_0^\infty dx \cdot x^4 e^{-(x/2+x/4)/T}}{\int_0^\infty dx \cdot x^2 e^{-(x^2/2+x^4/4)/T}}, \quad (0.44)$$

qui prend aussi la forme $\delta \sim \sqrt{T}$ dans la limite des hautes températures [44]. Les deux modèles deviennent alors statistiquement équivalents. Une notion importante rattachée à ceci est que le paramètre d'interaction β joue un rôle similaire à la température du système dans ces deux modèles. Effectivement, des transformations d'échelle permettent de démontrer que plusieurs choix de paramètres amènent une dynamique similaire. Le seul paramètre jouant réellement un rôle important est le rapport entre l'énergie potentielle harmonique et l'énergie potentielle anharmonique dans le système. Explorer l'espace des paramètres du modèle se résume donc à faire varier ce rapport. Comme ce dernier change de la même manière que l'on augmente β ou T , on peut librement choisir une option ou l'autre. Malgré les différents potentiels d'interaction, chacun des modèles présentés jusqu'ici montrent des propriétés macroscopiques relativement similaires. En particulier, tous ces modèles sont anormaux et une revue des résultats obtenus par simulation pour ceux-ci semble indiquer, que dans tous les cas, l'exposant caractérisant la divergence de la conductivité soit d'environ $\alpha = 1/3$ [15].

Par contraste, du côté des modèles ne conservant pas la quantité de mouvement, nous nous intéresserons principalement au modèle ϕ^4 dont l'hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{K}{2} \sum_{i=1}^N (q_{i+1} - q_i)^2 + \frac{\lambda}{4} \sum_{i=1}^N q_i^4 \quad (0.45)$$

où la constante $\sigma_4 = \lambda$ sert à ajuster le taux d'anharmonicité du modèle. Le terme anharmonique de ce potentiel a pour effet de modifier la taille et la forme de la relation de dispersion ω_k . En effet, celui-ci rend tous déplacements, même ceux associés à de très grandes longueurs d'onde, coûteux en énergie. Le résultat de ceci est d'élever les énergies propres des phonons, particulièrement dans le cas des modes pour lesquels k est petit. On peut montrer que les fréquences propres prennent alors la forme $\tilde{\omega}_k = \sqrt{\omega_k^2 + \gamma}$ avec $\gamma = \frac{\lambda \sum_i x_i^4}{K \sum_i x_i^2}$. Il n'existe pas de forme analytique pour ceci, mais les simulations montrent un excellent accord avec $\gamma \sim T^{2/3}$ [45]. Ce hamiltonien se distingue aussi des précédents de par le fait qu'il présente une conductivité thermique normale pour toutes valeurs de λ non-nulles [44]. Il permet donc un point de comparaison important pour identifier quelles sont les caractéristiques propres aux systèmes 1D et quelles sont les caractéristiques propres aux systèmes anormaux.

0.6.2. Graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel composé d'atomes de carbone dans une configuration hexagonale. En tant que semi-conducteur à gap nul, il permet le transport

électronique même à basse température. Par contre, la relativement faible densité d'états électroniques participant au transport et la grande rigidité du matériau font en sorte que le transport de chaleur est principalement causé par les phonons [54]. La maille hexagonale du graphène possédant deux atomes, sa relation de dispersion présente trois branches acoustiques et trois branches optiques tel que présenté à la figure 0.7. Plutôt que de posséder quatre branches transverses comme ce serait le cas avec un matériau 3D, la nature 2D du graphène implique qu'il possède plutôt deux branches transverses (TA/TO) pour les oscillations à l'intérieur du plan et deux branches de flexion (ZA/ZO). La relation entre la direction des oscillations et le vecteur d'onde est illustrée à la figure 0.8 pour les modes ZA, TA, LA, ZO. La dispersion de la branche acoustique de flexion (ZA) est particulièrement intéressante, car sa forme est parabolique près du centre de la zone de Brillouin. Cette propriété implique que la densité d'états vibrationnels près du zéro d'énergie est beaucoup plus élevée qu'elle ne le serait pour un matériau 3D, mais aussi que, formellement, la vitesse du son associée à cette branche est nulle. Ces deux caractéristiques sont probablement responsables de la suppression de la conductivité thermique anormale dans la majorité des conditions. La très faible force de rappel associée aux flexions du graphène pourrait aussi être la cause des ondulations persistantes mesurées sur celui-ci [52, 18]. L'effet potentiel de ceci n'a pas été pleinement exploré car ces ondulations, dont la morphologie est débattue, sont difficiles à modéliser.

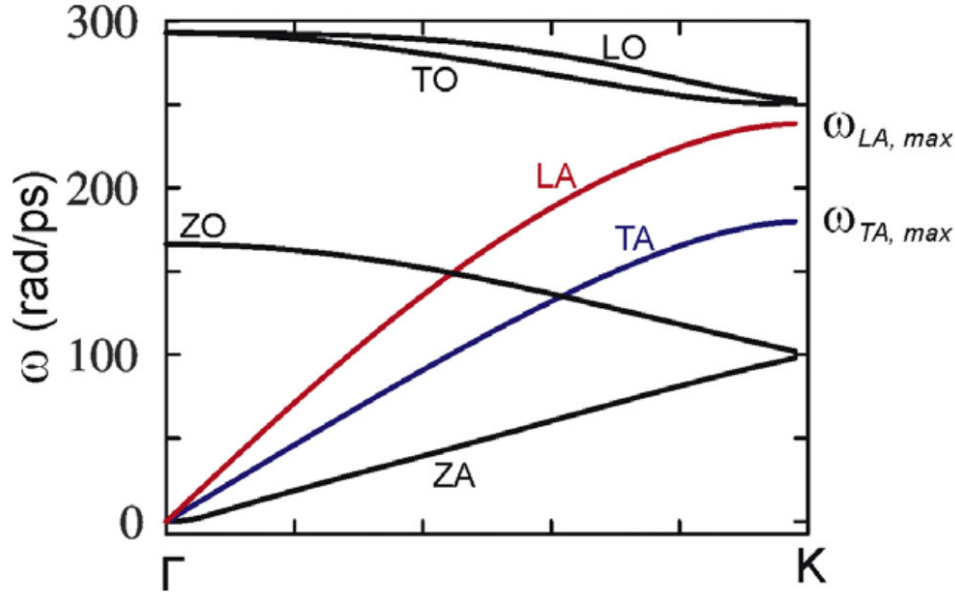


FIGURE 0.7. Valeurs théoriques pour la relation de dispersion du graphène. Tiré de Ghosh et coll. [25].

Malgré tout, il est établi que la conductivité thermique du graphène est particulièrement élevée, ce qui justifie d'entrée de jeu son étude [54]. Selon certains résultats, il s'agirait même du matériau possédant la meilleure conductivité thermique que nous soyons en mesure de

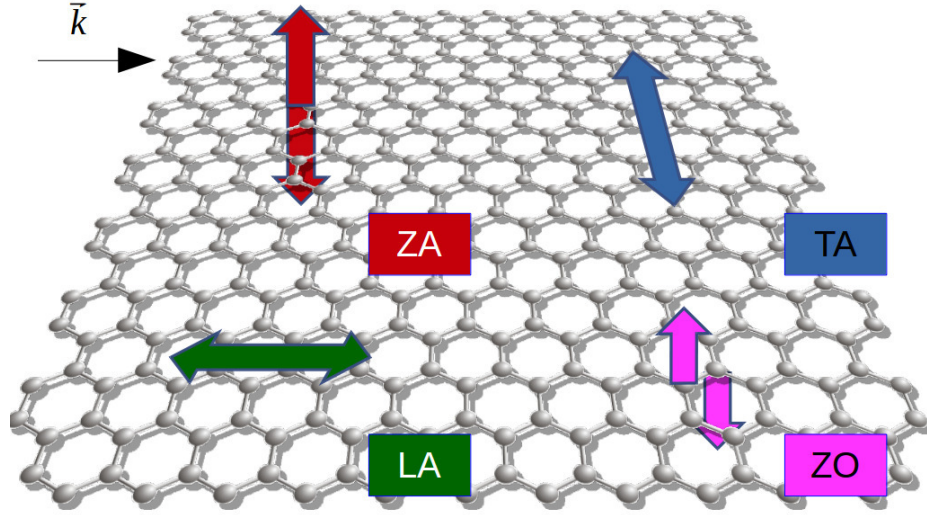


FIGURE 0.8. Illustration des quatre types de modes de vibration ayant la plus forte contribution au transport de chaleur dans le graphène : de flexion acoustiques (ZA), transverses acoustiques (TA), longitudinaux acoustiques (LA) et de flexion optiques (ZO).

produire. Les causes de cette conductivité élevée sont principalement la grande rigidité des liens interatomiques et la faible masse du carbone. Ceci amène des vitesses de groupe très élevées pour les branches acoustiques, les vitesses du son longitudinale et transverse étant respectivement de 18.4 km/s et 16.5 km/s [1]. Cette rigidité cause aussi une grande séparation entre les bandes acoustiques et les bandes LO et TO. Comme c'est généralement le cas en 3D, les branches TO et LO sont relativement plates et ont surtout pour effet de diffuser les phonons acoustiques plutôt que de participer activement au transport de chaleur. Toutefois, la rigidité du graphène signifie que leurs énergies propres sont très élevées, leurs populations faibles et leur effet limité. À l'inverse, la nature 2D du matériau lui donne une branche ZO beaucoup plus basse et qui présente des vitesses de groupe appréciables. Cette dernière apporte donc une contribution substantielle au transport de chaleur, comme on le verra aux chapitres 2 et 3.

Obtenir une valeur spécifique pour la conductivité demeure difficile. Ceci est causé par le grand nombre de méthodes expérimentales et théoriques disponibles pour estimer cette valeur et par les limitations associées à chacune d'elles. Nous n'entrerons pas ici dans beaucoup de détails car des dizaines de valeurs sont apparues dans la littérature et que leur crédibilité varie grandement. Des comparaisons plus spécifiques sont présentées aux chapitres 2 et 3. De plus, le lecteur intéressé pourra se référer à la revue de la littérature produite par Nika et Balandin [54] pour une liste exhaustive des résultats présentés avant 2012. Notons tout de même certains points : la majorité des études récentes placent la conductivité du graphène suspendu aux environs de 3500 W/m-K à $T = 300$ K. Dans sa configuration suspendue, le graphène possède une conductivité beaucoup plus élevée (par un facteur ~ 3) que lorsque

posé sur un substrat. Ceci s’explique surtout par une perturbation des phonons de la branche ZA qui augmente leur taux de diffusion par des processus umklapp et réduit de beaucoup leur libre parcours moyen. La situation du graphite, composé d’un empilement de plans de graphène, est analogue. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3.

Les auteurs des premières études sur la question (voir, par exemple, les références [37, 55]) ont eu tendance à minimiser la contribution au transport thermique de la branche ZA, raisonnant que les vitesses de groupe étaient trop faibles pour permettre un flux important. Toutefois, les calculs plus récents vont totalement dans le sens contraire. En effet, il semble plutôt que les temps de relaxation associés aux mouvements de flexion soient si longs, dépassant dans certains cas les 100 nanosecondes [49, 9], qu’ils dominent les phénomènes de transport. Les travaux présentés au chapitre 2 constituent la première confirmation de ceci employant la MD.

Un sujet connexe est l’impact de la déformation du réseau sur le transport de chaleur. D’un point de vue théorique, il est facile de montrer que même une faible élongation du cristal tend à linéariser la dispersion de la branche ZA près du point Γ , ce qui a, à son tour, l’effet d’augmenter grandement la vitesse de groupe de ces modes. Ceci pourrait avoir pour conséquence d’amener une divergence logarithmique de la conductivité [59, 49]. Nous avons testé puis confirmé cette hypothèse dans une série de simulations présentées au chapitre 3. Les ramifications de ce phénomène sont importantes. En premier lieu, il est, en pratique, difficile de garantir que le graphène ne présente aucune déformation ce qui rend l’analyse des expériences difficiles. Ce problème pourrait expliquer l’observation de cette divergence présentée dans une contribution de Xu et coll. [67] qui a depuis été abondamment citée. En contrepartie, cette situation offre son lot d’opportunités. Il est envisageable d’amplifier encore les propriétés déjà impressionnantes du matériau ou même d’employer des actionneurs qui permettraient d’ajuster de façon réversible et presque instantanée la conductivité thermique du matériau.

Pour effectuer nos simulations, il a fallu choisir un potentiel d’interaction permettant de reproduire les propriétés vibrationnelles du graphène. Étant donné le grand intérêt pour les allotropes du carbone il existe maintenant une grande quantité de potentiels permettant d’y parvenir. Par contre, comme la NMA demande d’effectuer des simulations relativement longues (de l’ordre de la microseconde) dans le contexte d’un algorithme MD, l’emploi d’un potentiel relativement économique au niveau de la charge de calcul est de mise. Le choix évident dans ce contexte est le potentiel de Tersoff [65] qui permet de reproduire relativement fidèlement les principaux allotropes du carbone malgré sa forme empirique. Toutefois, comme le choix des paramètres caractérisant l’interaction a originalement été effectué par Tersoff avant même la découverte du graphène, ceux-ci tendent à produire un spectre vibrationnel insatisfaisant. Par contre, plus récemment, Lindsay et Broido [48] ont effectué une reparamétrisation de ce potentiel afin d’optimiser sa précision pour l’étude du transport

thermique. Comme on peut le voir à la figure 0.9, le nouveau potentiel offre un bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux (disponibles uniquement pour le graphite à l'époque) pour les branches acoustiques près du point Γ et pour les branches LO et TO. Comme le nombre de paramètres du potentiel de Tersoff est fini, la flexibilité de celui-ci est limitée et, dans le présent cas, ceci signifie que l'augmentation de la fréquence des modes ZA a comme effet malheureux de faire aussi monter l'énergie associée aux modes ZO. Ceci se traduit en un moins bon accord avec les résultats expérimentaux ce qui est une source d'erreur potentielle pour nos calculs. Néanmoins, on peut s'attendre à ce que, comme ceux-ci portent une beaucoup plus grande part du flux de chaleur, la représentation fidèle des modes acoustiques obtenue ici soit beaucoup plus cruciale pour une modélisation fiable. Aussi, cette nouvelle paramétrisation a permis aux auteurs de cette étude d'obtenir des résultats de simulation plus proches des valeurs expérimentales pour la conductivité (3500 W/m·K plutôt que 1900 W/m·K).

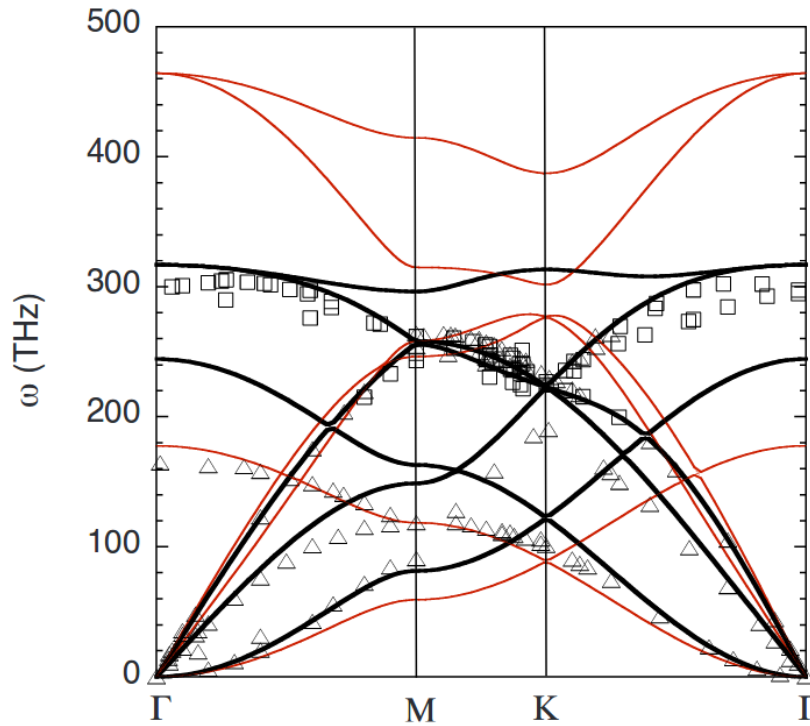


FIGURE 0.9. Relation de dispersion des phonons dans le graphène à température nulle selon le potentiel de Tersoff. Les courbes en rouge représentent la paramétrisation originale de Tersoff, tandis que les courbes en noir sont associées à celle de Lindsay et Broido. Les autres points sont des résultats expérimentaux obtenus pour le graphite. Résultats tirés de Lindsay et Broido [48].

Le chapitre 2 de cette thèse constitue la première étude du transport de chaleur par MD utilisant la NMA et portant sur le graphène. Le chapitre 3 pousse cette étude plus loin en s'attardant plus spécifiquement aux contributions à la conductivité provenant de chacune

des branches de la relation de dispersion. Les résultats pour la conductivité en fonction de la température qui y sont présentés démontrent un excellent accord avec l'expérience. Plusieurs questions connexes y sont aussi traitées, comme l'impact sur le transport de chaleur de la déformation et du couplage interplan présent dans le graphite ou les multicouches de graphène.

0.7. CORRÉLATIONS HORS DIAGONALE

Dans une large mesure, le reste de cette thèse mettra particulièrement l'accent sur les effets de corrélations entre les modes de phonons dans les modèles 1D et 2D et sur leur rapport complexe avec les phénomènes de conductivité anormale. Les premières études à soulever cette question sont celles de Henry et Chen [31, 32] sur la chaîne de polyéthylène suspendue. Dans leurs travaux, qui ont été l'une des sources d'inspiration importantes pour ce qui suit, ils ont découvert qu'il existe des termes hors diagonale substantiels dans la fonction de corrélation $\langle J(0)J(t) \rangle$ et que ceux-ci semblent avoir une nature étrange. Un exemple de ceci est donné à la figure 0.10. En effet, ces termes semblent ne jamais s'atténuer complètement, menant à une divergence de la conductivité thermique en accord avec l'équation 0.31. Toutefois, cette divergence n'est obtenue que dans un certain nombre de simulations, les autres apparaissant normales. Ces résultats sont présentés à la figure 0.11. Henry et Chen concluent alors que ce comportement mystérieux est la cause de la conductivité anormale.

Malgré la nature innovante de ces résultats, il semble nécessaire de les remettre en doute. L'oscillation, à première vue aléatoire, des fonctions de corrélation de même que les résultats différents obtenus pour des systèmes statistiquement équivalents indiquent plutôt un manque de convergence des moyennes d'ensemble provenant de simulations trop courtes. Une telle erreur est compréhensible étant donné la relaxation extrêmement lente de ce système ; le modèle est unidimensionnel en plus d'être très rigide, ce qui tend à réduire le taux d'anharmonicité. Les temps de relaxation obtenus, de l'ordre de la nanoseconde, sont donc des centaines de fois plus élevés que ceux qu'on s'attendrait à calculer dans un cristal en 3D. Aussi, leur conclusion générale, que les corrélations hors diagonale causent la conductivité anormale, est plutôt une supposition qu'une rigoureuse démonstration. Ainsi, le premier chapitre de cette thèse est une exploration de cette question réduite à sa plus simple expression. Nous avons employé les modèles jouets présentés à la section 0.6.1 pour démontrer que, non seulement ces corrélations s'atténuent éventuellement, mais qu'elles n'ont pas un lien direct avec le transport anormal. Par contre, ces corrélations sont, à l'inverse, liées avec le seuil de stochasticité du système et peuvent servir d'indicateur pour prédire la transition d'un régime à l'autre.

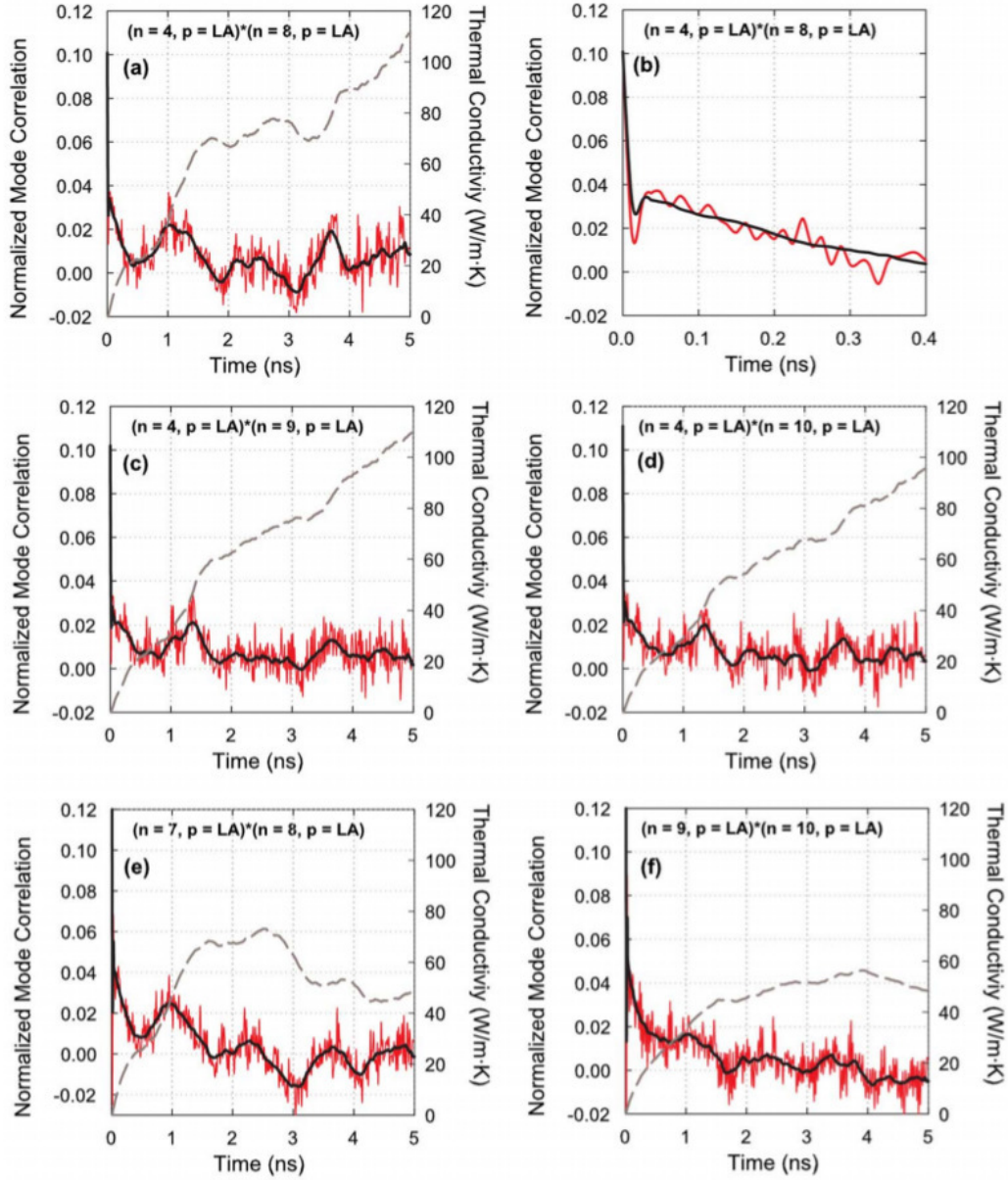


FIGURE 0.10. Fonctions de corrélation entre différentes paires de modes (courbes rouges), leur moyenne mobile (courbes noires) et la conductivité thermique associée (courbes pointillées). Tiré de Henry et Chen [32].

0.8. RÉGIME HYDRODYNAMIQUE ET SECOND SON

Autour du moment de la publication de l'article qui forme le premier chapitre de cette thèse, plusieurs contributions intéressantes concernant le transport de chaleur dans le graphène ont aussi été publiées. D'abord, dans un article par Fugallo et coll. [22] les auteurs ont tiré profit d'une méthode exacte pour la solution de l'équation de Peierls-Boltzmann. Cette méthode leur permet, d'un côté, d'obtenir une approximation SMRTA pour l'équation 0.36,

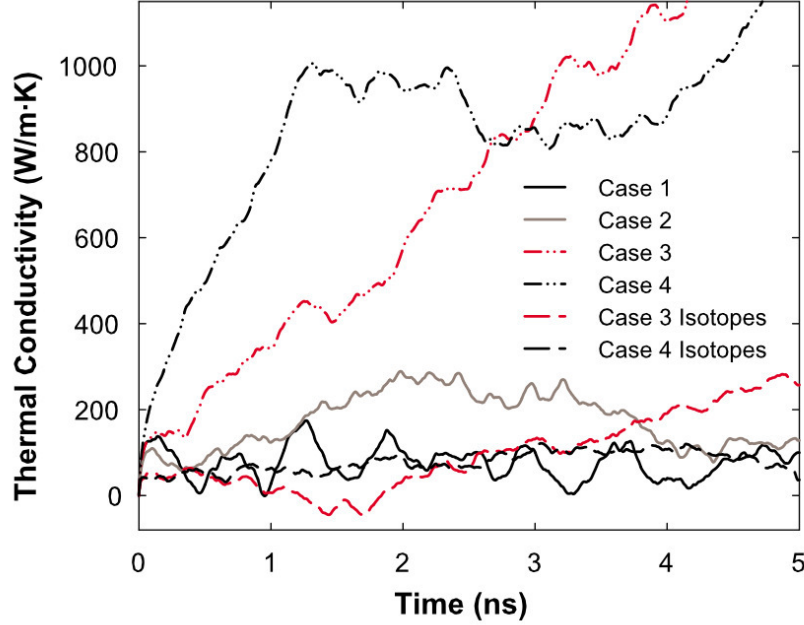


FIGURE 0.11. Conductivité thermique totale pour quatre simulations du polyéthylène suspendu présentant des conditions initiales différentes. Les deux dernières courbes reprennent les conditions initiales 3 et 4, mais on a introduit un désordre isotopique de 3%. Tiré de Henry et Chen [32].

mais aussi d'inverser l'équation pour obtenir une solution autocohérente. La différence entre ces deux résultats est interprétée comme une mesure des effets collectifs dans le matériau. En appliquant leur méthode au graphène et en comparant les conductivités obtenues avec celles obtenues par le SMRTA, ils découvrent des corrections beaucoup plus importantes pour le graphène suspendu que dans le cas du graphite ou du diamant, comme on peut le voir à la figure 0.12. Ils attribuent alors cet écart entre la description approximative et le résultat exact à l'action d'excitations collectives impliquant principalement les modes ZA. Un peu plus tard, deux autres publications, la première par Lee et coll. [39] et la deuxième par Cerpellotti et coll. [8], paraissent à quelques jours d'écart. En parallèle, les deux contributions décrivent la solution du problème sous un angle légèrement différent. La clé est l'apport disproportionné des processus de diffusion normaux (qui conservent la quantité de mouvement) à la relaxation des modes. Les conséquences de ceci sont multiples. Selon la nomenclature établie par Guyer et Krumhansl [28] ceci indique que la dynamique des phonons s'établit dans le régime de Ziman ou le régime de Poiseuille (voir le tableau 0. I), selon les conditions expérimentales. Ces régimes rendent compte d'un caractère « hydrodynamique » pour la dynamique des phonons. Effectivement, la prépondérance des collisions conservant le flux de chaleur implique que les modes maintiennent un équilibre local de leurs populations, ce qui

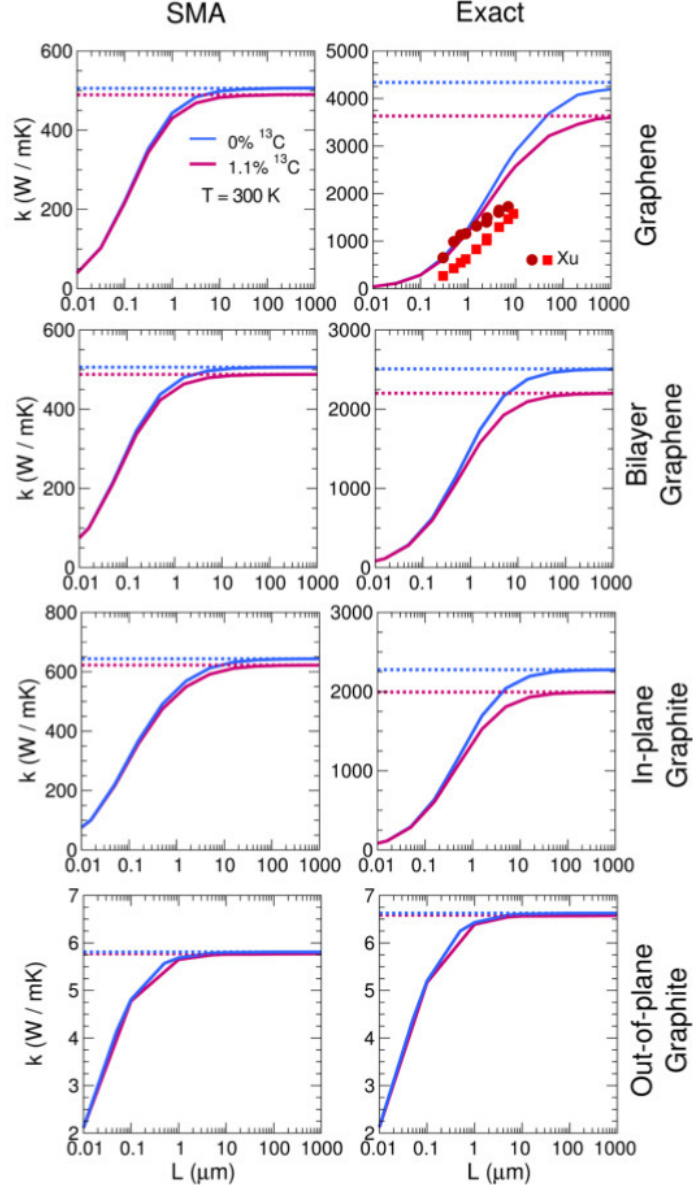


FIGURE 0.12. Conductivité thermique calculée en fonction de la longueur de l'échantillon pour $T = 300$ K. La colonne de gauche donne les résultats en utilisant le SMRTA et la colonne de droite donne la solution exacte. Les courbes bleues correspondent à un modèle isotopiquement pur et les courbes magenta emploient la composition isotopique naturelle. Le groupe de points dans le graphique supérieur droit correspond aux mesures de Xu et coll. [67]. Tiré de Fugallo et coll. [22].

contraste avec le régime balistique, mais que la quantité de mouvement (et de chaleur) portée par le groupe n'est que très lentement dissipée, ce qui contraste avec le régime cinétique observé en 3D. Les phonons démontrent alors une dynamique analogue à celle des atomes dans un liquide. Une représentation schématique de ceci est donnée à la figure 0.13. Cette particularité est étroitement liée avec le concept de second son. Ce phénomène désigne la

Régime	Diffusion
Balistique	$\mathcal{E} \gg \mathcal{R}$ et $\mathcal{E} \gg \mathcal{N}$
Poiseuille	$\mathcal{N} \gg \mathcal{E} \gg \mathcal{R}$
Ziman	$\mathcal{N} \gg \mathcal{R} \gg \mathcal{E}$
Cinétique	$\mathcal{R} \gg \mathcal{N}$ et $\mathcal{R} \gg \mathcal{E}$

Tableau 0. I. Classification de Guyer et Krumhansl [28] des quatre régimes du transport par phonons en fonction de la puissance relative des mécanismes de diffusion : normaux (\mathcal{N}), résistifs (\mathcal{R}), qui incluent les processus umklapp et la diffusion isotopique, et extrinsèques (\mathcal{E}) tels que la résistance due aux défauts cristallins et aux surfaces. Le régime hydrodynamique réfère à la fois aux régimes Poiseuille et Ziman. Adapté de Lee et coll. [39].

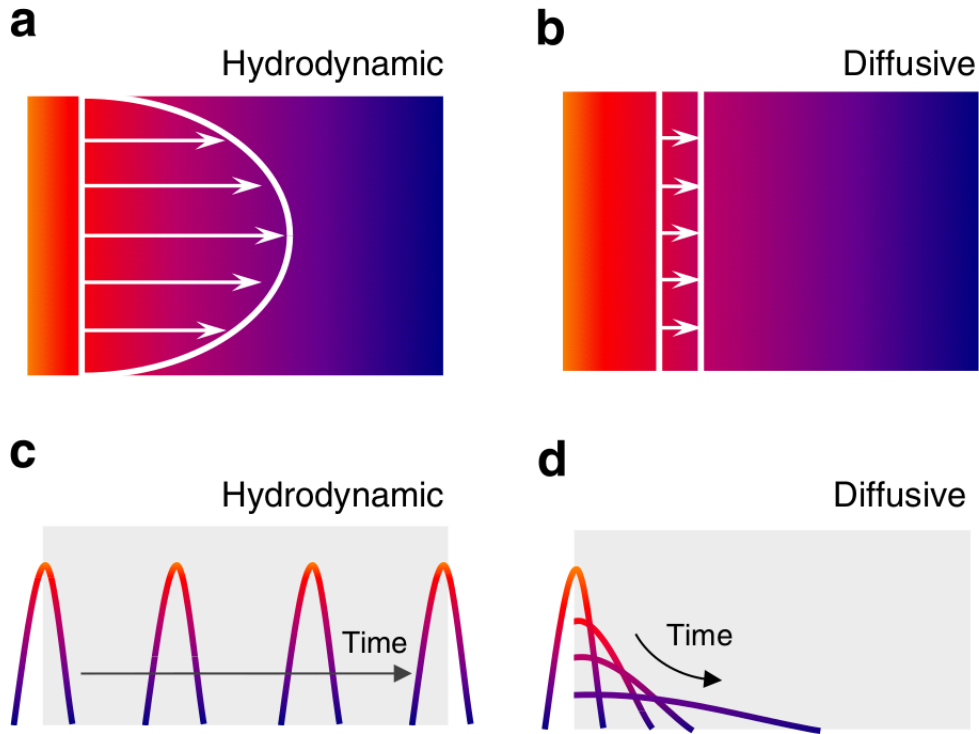


FIGURE 0.13. Représentations du transport dans le régime hydrodynamique et le régime diffusif. Les illustrations (a) et (b) démontrent l'influence des surfaces dans les deux cas. Dans le cas diffusif, les surfaces ont peu d'impact et le front est plat. Dans le régime hydrodynamique, les surfaces ralentissent la progression du front ce qui rappelle l'écoulement laminaire d'un liquide dans un tuyau. Les illustrations (c) et (d) comparent la progression dans le temps d'un paquet de phonons localisé. Tiré de Lee et coll. [39].

possibilité de générer, dans certaines conditions, une onde de phonons, c'est-à-dire de créer un paquet de phonons se déplaçant de manière balistique, mais composé de phonons collisionnant les uns dans les autres. Son étude remonte aux années 1940 [38, 11], mais il n'était observable que dans l'hélium et un petit nombre de cristaux à des températures inférieures à 10 K. Dans le graphène, à l'inverse, on prédit pouvoir l'observer au moins jusqu'à 150 K.

Lee et coll. [39] sont d'ailleurs parvenus à calculer la vitesse que devrait avoir ce second son en fonction de la température.

Les résultats présentés aux chapitre 2 et 3 utilisent la NMA afin de sonder les effets de corrélations hors diagonale dans le graphène. Ils forment donc la première étude en MD des conséquences des interactions phonon-phonon allant au-delà du modèle du gaz de phonons dans ce système. Ils constituent une confirmation importante des résultats précédemment cités étant donné le traitement supérieur des effets anharmoniques par la MD. Notre méthode, puisqu'elle est basée dans l'espace réel plutôt que dans l'espace des phonons, offre aussi de nouvelles avenues pour poser les fondations de futures simulations du régime hydrodynamique dans l'espace réel.

0.9. RELAXONS

Une puissante idée pour la description du second son a été proposée, il y a plus de 50 ans, par Guyer et Krumhansl [27] et par la suite raffinée par Hardy [30]. Cette idée est d'employer l'équation de Peierls-Boltzmann linéarisée, mais plutôt que de tenter de la solutionner dans la base qui diagonalise l'opérateur de diffusion, c'est-à-dire le côté gauche de l'équation 0.36, on diagonalise l'opérateur de collision du système (le côté droit de l'équation). L'ancienne approche consiste physiquement à étudier les collisions d'un ensemble de quasiparticules que l'on connaît bien : les phonons. La nouvelle approche exige de définir un nouveau type de quasiparticules que l'on peut décrire en terme des phonons qui les composent. Cette nouvelle quasiparticule fut baptisée « relaxon » par Cepellotti et Marzari [9] qui ont remis cette démarche au goût du jour. L'équation résultante prend la forme

$$\frac{\partial F_\alpha(x, t)}{\partial t} + V_{\alpha\gamma} \frac{\partial F_\gamma(x, t)}{\partial x} = -\frac{F_\alpha(x, t)}{\tau_\alpha}, \quad (0.46)$$

où F_α représente la population du mode relaxon d'indice α , τ_α est le temps de relaxation de ce mode, connu de manière exacte dans ce contexte, et $V_{\alpha\gamma}$ joue un rôle similaire à la vitesse quoique son interprétation devient plus complexe, car elle est maintenant représentée par un tenseur d'ordre deux. Cette manipulation peut donner l'impression de ne rien faire d'autre que de déplacer le problème, mais elle est, au contraire, fort utile. D'abord, selon la suggestion de Cepellotti et Marzari, on peut considérer le cas d'un cristal infini avec un gradient de température constant. Le seul relaxon dont le gradient de population $\frac{\partial F_\gamma(x, t)}{\partial x}$ est non-nul est alors celui pour lequel $\gamma = 0$ et qui correspond simplement au gradient d'énergie. La vitesse effective de chaque mode est donc $V_{\alpha 0}$ et le travail de diagonalisation de l'équation 0.46 est dès lors complété.

Dans le contexte de nos simulations EMD, l'utilisation de l'équation 0.46 est triviale puisque le système simulé est complètement homogène : il ne possède ni surface, ni gradient de température et ses phonons sont complètement délocalisés. Le deuxième terme de

l'équation 0.46 est donc absolument nul et l'analyse de la dynamique des relaxons devient élémentaire. On peut alors s'attarder à comprendre la distribution de leurs temps de relaxation et de leurs vitesses et tenter d'interpréter la réalité physique qui s'y rattache. C'est exactement ce qui sera entrepris au chapitre 4. Pour ce faire, il a fallu, en premier lieu, mettre au point un algorithme qui nous permet de calculer l'opérateur de collision linéarisé à l'aide de la MD. Ce nouvel algorithme sera aussi présenté au chapitre 4.

0.10. CONTRIBUTION AUX PUBLICATIONS

Les quatre publications présentées dans les chapitres suivants ont été produites par mon directeur de recherche, le professeur Laurent J. Lewis et moi-même. Dans chacun des cas, je suis l'auteur principal et j'ai mis au point le projet de recherche, en collaboration avec le Pr. Lewis. J'ai ensuite développé les outils de simulation nécessaires : pour les chapitres 1 et 4 tous les outils de simulation importants ont été produits par moi-même. En ce qui concerne les chapitres 2 et 3, j'ai aussi développé tous les programmes nécessaires à l'analyse et j'ai employé LAMMPS, un logiciel libre, pour effectuer les simulations MD. J'ai par la suite compilé et analysé les données, puis j'ai rédigé le texte initial des publications. Le Pr. Lewis a supervisé cette rédaction et contribué à la révision des manuscrits.

RÉFÉRENCES

- [1] Adamyan, V. and V. Zavalniuk. 2011, Phonons in graphene with point defects, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 23, n° 1, p. 015 402. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=1/a=015402>.
- [2] Benettin, G., L. Galgani and J.-M. Strelcyn. 1976, Kolmogorov entropy and numerical experiments, *Phys. Rev. A*, vol. 14, doi :10.1103/PhysRevA.14.2338, p. 2338–2345. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.14.2338>.
- [3] Böer, K. W. and U. W. Pohl. 2018, Semiconductor physics, Springer International Publishing.
- [4] Braams, B. J. and D. E. Manolopoulos. 2006, On the short-time limit of ring polymer molecular dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, n° 12, doi :10.1063/1.2357599, p. 124 105. URL <https://doi.org/10.1063/1.2357599>.
- [5] Brunelli, J. 2000, Dispersionless limit of integrable models, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 30, n° 2, p. 455–468.
- [6] Cahill, D. G., W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin and S. R. Phillpot. 2003, Nanoscale thermal transport, *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n° 2, doi :10.1063/1.1524305, p. 793–818. URL <https://doi.org/10.1063/1.1524305>.
- [7] Cao, J. and G. A. Voth. 1994, The formulation of quantum statistical mechanics based on the feynman path centroid density. iv. algorithms for centroid molecular dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, n° 7, doi :10.1063/1.468399, p. 6168–6183. URL <https://doi.org/10.1063/1.468399>.

- [8] Cepellotti, A., G. Fugallo, L. Paulatto, M. Lazzeri, F. Mauri and N. Marzari. 2015, Phonon hydrodynamics in two-dimensional materials, *Nat Commun*, vol. 6. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7400>.
- [9] Cepellotti, A. and N. Marzari. 2016, Thermal transport in crystals as a kinetic theory of relaxons, *Phys. Rev. X*, vol. 6, doi :10.1103/PhysRevX.6.041013, p. 041 013. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.6.041013>.
- [10] Chang, C. W., D. Okawa, A. Majumdar and A. Zettl. 2006, Solid-state thermal rectifier, *Science*, vol. 314, n° 5802, doi :10.1126/science.1132898, p. 1121–1124, ISSN 0036-8075. URL <http://science.sciencemag.org/content/314/5802/1121>.
- [11] Chester, M. 1963, Second sound in solids, *Physical Review*, vol. 131, n° 5, p. 2013.
- [12] Chirikov, B. V. 1960, Resonance processes in magnetic traps, *Journal of Nuclear Energy. Part C, Plasma Physics, Accelerators, Thermonuclear Research*, vol. 1, n° 4, p. 253. URL <http://stacks.iop.org/0368-3281/1/i=4/a=311>.
- [13] Dauxois, T. and M. Peyrard. 2006, Physics of solitons, Cambridge University Press.
- [14] Debye, P. 1912, Zur theorie der spezifischen wärmen, *Annalen der Physik*, vol. 344, n° 14, doi :10.1002/andp.19123441404, p. 789–839, ISSN 1521-3889. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19123441404>.
- [15] Dhar, A. 2008, Heat transport in low-dimensional systems, *Advances in Physics*, vol. 57, n° 5, doi :10.1080/00018730802538522, p. 457–537. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018730802538522>.
- [16] Dhar, A. and K. Saito. 2008, Heat conduction in the disordered fermi-pasta-ulam chain, *Phys. Rev. E*, vol. 78, doi :10.1103/PhysRevE.78.061136, p. 061 136. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.78.061136>.
- [17] Fan, Z., L. F. C. Pereira, H.-Q. Wang, J.-C. Zheng, D. Donadio and A. Harju. 2015, Force and heat current formulas for many-body potentials in molecular dynamics simulation with applications to thermal conductivity calculations, *arXiv preprint arXiv :1503.06565*.
- [18] Fasolino, A., J. Los and M. I. Katsnelson. 2007, Intrinsic ripples in graphene, *Nature materials*, vol. 6, n° 11, p. 858–861.
- [19] Fermi, E., J. Pasta and S. Ulam. 1955, Studies of nonlinear problems, Technical Report, I, Los Alamos Scientific Laboratory Report No. LA-1940.
- [20] Fourier, J. 1822, Theorie analytique de la chaleur, Firmin Didot, père et fils.
- [21] Frenkel, D. and B. Smit. 2001, Understanding molecular simulation : from algorithms to applications, vol. 1, Academic press.
- [22] Fugallo, G., A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari and F. Mauri. 2014, Thermal conductivity of graphene and graphite : Collective excitations and mean free paths, *Nano Letters*, vol. 14, n° 11, doi :10.1021/nl502059f, p. 6109–6114. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl502059f>, pMID : 25343716.

- [23] G., S. and D. Kumar. 2007, Anomalous thermal conduction in one dimension : A quantum calculation, *Phys. Rev. E*, vol. 76, doi :10.1103/PhysRevE.76.021105, p. 021 105. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.76.021105>.
- [24] Gendelman, O. V. and A. V. Savin. 2000, Normal heat conductivity of the one-dimensional lattice with periodic potential of nearest-neighbor interaction, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, doi :10.1103/PhysRevLett.84.2381, p. 2381–2384. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.2381>.
- [25] Ghosh, S., D. L. Nika, E. P. Pokatilov and A. A. Balandin. 2009, Heat conduction in graphene : experimental study and theoretical interpretation, *New Journal of Physics*, vol. 11, n° 9, p. 095 012. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=9/a=095012>.
- [26] Giardinà, C., R. Livi, A. Politi and M. Vassalli. 2000, Finite thermal conductivity in 1d lattices, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, doi :10.1103/PhysRevLett.84.2144, p. 2144–2147. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.2144>.
- [27] Guyer, R. A. and J. A. Krumhansl. 1966, Solution of the linearized phonon boltzmann equation, *Phys. Rev.*, vol. 148, doi :10.1103/PhysRev.148.766, p. 766–778. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.148.766>.
- [28] Guyer, R. A. and J. A. Krumhansl. 1966, Thermal conductivity, second sound, and phonon hydrodynamic phenomena in nonmetallic crystals, *Phys. Rev.*, vol. 148, doi :10.1103/PhysRev.148.778, p. 778–788. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.148.778>.
- [29] Habershon, S., D. E. Manolopoulos, T. E. Markland and T. F. M. III. 2013, Ring-polymer molecular dynamics : Quantum effects in chemical dynamics from classical trajectories in an extended phase space, *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 64, n° 1, doi : 10.1146/annurev-physchem-040412-110122, p. 387–413. URL <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110122>, pMID : 23298242.
- [30] Hardy, R. J. 1970, Phonon boltzmann equation and second sound in solids, *Phys. Rev. B*, vol. 2, doi : 10.1103/PhysRevB.2.1193, p. 1193–1207. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.2.1193>.
- [31] Henry, A. and G. Chen. 2008, High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, doi :10.1103/PhysRevLett.101.235502, p. 235 502. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.235502>.
- [32] Henry, A. and G. Chen. 2009, Anomalous heat conduction in polyethylene chains : Theory and molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, vol. 79, doi :10.1103/PhysRevB.79.144305, p. 144 305. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.144305>.
- [33] Henry, A. S. and G. Chen. 2008-02-01T00 :00 :00, Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 5, n° 2, doi :doi:10.1166/jctn.2008.001, p. 141–152. URL <http://www.ingentaconnect.com/content/asp/jctn/2008/00000005/00000002/art00002>.
- [34] Iijima, S. 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56.

- [35] Jackson, E., J. R. Pasta and J. F. Waters. 1968, Thermal conductivity of one-dimensional lattices, *Journal of Computational Physics*, vol. 2, n° 3, doi :[https://doi.org/10.1016/0021-9991\(68\)90053-3](https://doi.org/10.1016/0021-9991(68)90053-3), p. 207 – 227, ISSN 0021-9991. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999168900533>.
- [36] Jackson, E. A. and A. D. Mistriotis. 1989, Thermal conductivity of one- and two-dimensional lattices, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 1, n° 7, p. 1223. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/1/i=7/a=006>.
- [37] Klemens, P. 2000, Theory of the a-plane thermal conductivity of graphite, *Journal of Wide Bandgap Materials*, vol. 7, n° 4, p. 332–339.
- [38] Landau, L. 1941, Theory of the superfluidity of helium ii, *Physical Review*, vol. 60, n° 4, p. 356.
- [39] Lee, S., D. Broido, K. Esfarjani and G. Chen. 2015, Hydrodynamic phonon transport in suspended graphene, *Nat Commun*, vol. 6. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7290>.
- [40] Lepri, S., R. Livi and A. Politi. 1997, Heat conduction in chains of nonlinear oscillators, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, doi :10.1103/PhysRevLett.78.1896, p. 1896–1899. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1896>.
- [41] Lepri, S., R. Livi and A. Politi. 1998, On the anomalous thermal conductivity of one-dimensional lattices, *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 43, n° 3, p. 271. URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/43/i=3/a=271>.
- [42] Lepri, S., R. Livi and A. Politi. 2003, Thermal conduction in classical low-dimensional lattices, *Physics Reports*, vol. 377, n° 1, doi :10.1016/S0370-1573(02)00558-6, p. 1 – 80, ISSN 0370-1573. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157302005586>.
- [43] Li, B., L. Wang and G. Casati. 2004, Thermal diode : Rectification of heat flux, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, doi :10.1103/PhysRevLett.93.184301, p. 184301. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.184301>.
- [44] Li, N. and B. Li. 2012, Thermal conductivities of one-dimensional anharmonic/nonlinear lattices : renormalized phonons and effective phonon theory, *AIP Advances*, vol. 2, n° 4, doi :10.1063/1.4773459, p. 041408. URL <https://doi.org/10.1063/1.4773459>.
- [45] Li, N. and B. Li. 2013, Scaling of temperature-dependent thermal conductivities for one-dimensional nonlinear lattices, *Phys. Rev. E*, vol. 87, doi :10.1103/PhysRevE.87.042125, p. 042125. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.042125>.
- [46] Li, N., B. Li and S. Flach. 2010, Energy carriers in the fermi-pasta-ulam β lattice : Solitons or phonons?, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, doi :10.1103/PhysRevLett.105.054102, p. 054102. URL [http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.054102](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.054102).
- [47] Likhachev, V., T. Astakhova and G. Vinogradov. 2011, Heat conductivity of a nonlinear β -fpu lattice, *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics*, vol. 5, p. 1023–1037, ISSN 1990-7931. URL <http://dx.doi.org/10.1134/S1990793111060236>, 10.1134/S1990793111060236.
- [48] Lindsay, L. and D. A. Broido. 2010, Optimized tersoff and brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene, *Phys. Rev.*

- B*, vol. 81, doi :10.1103/PhysRevB.81.205441, p. 205 441. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.205441>.
- [49] Lindsay, L., W. Li, J. Carrete, N. Mingo, D. A. Broido and T. L. Reinecke. 2014, Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from first principles, *Phys. Rev. B*, vol. 89, doi : 10.1103/PhysRevB.89.155426, p. 155 426. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.155426>.
 - [50] Mai, T., A. Dhar and O. Narayan. 2007, Equilibration and universal heat conduction in fermi-pasta-ulam chains, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, doi :10.1103/PhysRevLett.98.184301, p. 184 301. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.184301>.
 - [51] McGaughey, A. J. H. and M. Kaviany. 2004, Quantitative validation of the boltzmann transport equation phonon thermal conductivity model under the single-mode relaxation time approximation, *Phys. Rev. B*, vol. 69, doi :10.1103/PhysRevB.69.094303, p. 094 303. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.094303>.
 - [52] Meyer, J. C., A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth. 2007, The structure of suspended graphene sheets, *Nature*, vol. 446, n° 7131, p. 60–63.
 - [53] Narayan, O. and S. Ramaswamy. 2002, Anomalous heat conduction in one-dimensional momentum-conserving systems, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, doi :10.1103/PhysRevLett.89.200601, p. 200 601. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.200601>.
 - [54] Nika, D. L. and A. A. Balandin. 2012, Two-dimensional phonon transport in graphene, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, n° 23, p. 233 203. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=23/a=233203>.
 - [55] Nika, D. L., E. P. Pokatilov, A. S. Askerov and A. A. Balandin. 2009, Phonon thermal conduction in graphene : Role of umklapp and edge roughness scattering, *Phys. Rev. B*, vol. 79, doi :10.1103/PhysRevB.79.155413, p. 155 413. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.155413>.
 - [56] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, vol. 306, n° 5696, doi :10.1126/science.1102896, p. 666–669, ISSN 0036-8075. URL <http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>.
 - [57] Payton, D. N., M. Rich and W. M. Visscher. 1967, Lattice thermal conductivity in disordered harmonic and anharmonic crystal models, *Phys. Rev.*, vol. 160, doi :10.1103/PhysRev.160.706, p. 706–711. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.160.706>.
 - [58] Peierls, R. 1929, Zur kinetischen theorie der wärmeleitung in kristallen, *Annalen der Physik*, vol. 395, n° 8, doi :10.1002/andp.19293950803, p. 1055–1101, ISSN 1521-3889. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19293950803>.
 - [59] Pereira, L. F. C. and D. Donadio. 2013, Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 87, doi :10.1103/PhysRevB.87.125424, p. 125 424. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.125424>.

- [60] Pereverzev, A. 2003, Fermi-pasta-ulam β lattice : Peierls equation and anomalous heat conductivity, *Phys. Rev. E*, vol. 68, doi :10.1103/PhysRevE.68.056124, p. 056 124. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.68.056124>.
- [61] Rieder, Z., J. L. Lebowitz and E. Lieb. 1967, Properties of a harmonic crystal in a stationary nonequilibrium state, *Journal of Mathematical Physics*, vol. 8, n° 5, doi :10.1063/1.1705319, p. 1073–1078. URL <https://doi.org/10.1063/1.1705319>.
- [62] Roy, D. 2012, Crossover from fermi-pasta-ulam to normal diffusive behavior in heat conduction through open anharmonic lattices, *Phys. Rev. E*, vol. 86, doi :10.1103/PhysRevE.86.041102, p. 041 102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.86.041102>.
- [63] Srivastava, G. P. 1990, The physics of phonons, CRC press.
- [64] Terraneo, M., M. Peyrard and G. Casati. 2002, Controlling the energy flow in nonlinear lattices : A model for a thermal rectifier, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, doi :10.1103/PhysRevLett.88.094302, p. 094 302. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.094302>.
- [65] Tersoff, J. 1989, Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B*, vol. 39, doi :10.1103/PhysRevB.39.5566, p. 5566–5568. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.5566>.
- [66] Wang, L. and T. Wang. 2011, Power-law divergent heat conductivity in one-dimensional momentum-conserving nonlinear lattices, *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 93, n° 5, p. 54 002. URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/93/i=5/a=54002>.
- [67] Xu, X., L. F. C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. Tinh Bui, R. Xie, J. T. L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li and B. Özyilmaz. 2014, Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene, *Nat Commun*, vol. 5. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4689>.
- [68] Zabusky, N. J. and M. D. Kruskal. 1965, Interaction of "solitons" in a collisionless plasma and the recurrence of initial states, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, doi :10.1103/PhysRevLett.15.240, p. 240–243. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.15.240>.
- [69] Zhao, H., Z. Wen, Y. Zhang and D. Zheng. 2005, Dynamics of solitary wave scattering in the fermi-pasta-ulam model, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, doi :10.1103/PhysRevLett.94.025507, p. 025 507. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.025507>.

Chapitre 1

CROSS-CORRELATIONS BETWEEN PHONON MODES IN ANHARMONIC OSCILLATOR CHAINS : ROLE IN HEAT TRANSPORT

Maxime Gill-Comeau, Laurent J. Lewis

*Département de Physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de
Pointe (RQMP), Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale
Centre-Ville,
Montréal, Québec, Canada H3C 3J7*

Cet article a été soumis à la revue *Physical Review B* le 28 janvier 2014 et
publié le 7 avril 2014.

ABSTRACT

We have computed current-current correlation functions in chains of anharmonic oscillators described by various models (FPU- β , FPU- $\alpha\beta$, ϕ^4), considering both the total current and the currents associated with individual phonon modes, which are important in view of the Green-Kubo relation for heat conductivity. Our simulations show that, contrary to the common hypothesis, there are, under some circumstances, significant correlations between neighbouring modes. These cross-mode correlations are the dominant contribution to the conductivity in the low anharmonicity regime. The inverse of the timescale over which they are significant, $1/\tau_c$, is related to the anharmonicity level in a way similar to the largest Lyapunov exponent, suggesting that the two quantities are related. Cross-mode correlations exist in both anomalous and regular heat-conducting systems although we are unable to observe a transition to the independent-mode regime in the latter case.

1.1. INTRODUCTION

The problem of heat transport in anharmonic chains has received much attention in the last decade or so, largely stimulated by its relevance to the growing nanotechnology industry. Many studies have already been published on this topic and there is now strong evidence that a wide variety of anharmonic oscillator chains display so-called anomalous heat conductivity, i.e., the heat flow doesn't follow Fourier's law.

The most striking feature of anomalous conductors is the non-intensive nature of the heat conductivity. Studies on this topic are often based on the relaxation time approximation and focus on the divergence of the relaxation time of long wavelength modes arising from the reduced phase space available for scattering. Although this theoretical framework agrees relatively well with computations for some systems, the overall portrait is still somewhat unsatisfying. For instance, it is not yet known what are the exact conditions that yield anomalous conductivity, and predicting in a quantitative way the heat transport properties associated with a given model is still out of reach. Conservation of momentum is thought to be an important condition for anomalous conduction, but recent studies [83, 103] have sparked a new debate on the matter [103, 95, 74, 96, 73]. It has also been argued that, in anomalous systems, the heat conductivity $\kappa \propto N^\alpha$, where N is the number of oscillators in the chain and $0 < \alpha < 1$; there are reasons to believe that this exponent could be universal, with the most frequently cited values being $1/3$ or $2/5$, although others have been either predicted or observed [85, 91, 92, 82, 75, 90, 81, 97]. Here also, the situation has become less clear-cut recently, as some models seem to allow tuning α through the interaction parameters [98] or even going from anomalous to normal conduction by changing the anharmonicity [94]. More information on anomalous heat transport can be found in the reviews of Lepri et al. [86] and Dhar [76].

Despite the obvious connection provided by linear response theory, the relation between heat transport and the celebrated Fermi-Pasta-Ulam (FPU) problem [77] has not been much explored. Discovered in 1955, the “problem” refers to the very slow relaxation of one-dimensional anharmonic oscillator chains and other quasi-integrable classical systems. As will be discussed in section 1.3, the FPU Hamiltonian is a one-dimensional oscillators chain which may contain order-3 terms (FPU- α) or order-4 terms (FPU- β), or both (FPU- $\alpha\beta$), in addition to the harmonic terms. From its study, two important concepts, possibly having an impact on heat conduction, have emerged : first, Zabusky and Kruskal [100] showed that many nonlinear and dispersive systems display soliton or quasi-soliton solutions; second, Izrailev and Chirikov [80] introduced the idea of resonance overlap as an explanation for the transition between slow and fast relaxation with increasing anharmonicity. Demonstrating that these concepts are also important for heat transport is one of the objectives of the present study.

While it is known that the FPU chain and many other models possess solutions in the form of localized disturbances, whether or not they form spontaneously and have long enough lifetimes to contribute to heat conduction is still a matter of debate. For example, Zhang et al. [101, 102], studying the FPU- β model, found clear evidence that, in some circumstances, there is formation of a soliton which absorbs most of the other excitations of the system, then go on traveling indefinitely (under periodic boundary conditions). However, these simulations employed the Evans algorithm in which a fictitious field imposes a heat flow and it was found that the phenomenon only appears in the (probably unphysical) strong field regime. On the other hand, Li et al. [88] and Likhachev et al. [89] computed the velocity of a traveling disturbance in the same model over a broad temperature range and found very good agreement with the theoretical speed of sound of renormalized phonons, and less so with the velocity of Korteweg-De Vries solitons. Nonetheless, Likhachev et al. [89] were able to isolate three different types of solitary wave solutions from a thermalized sample by connecting it to a cold sample. Xiong et al. [98] found that introducing interactions with second neighbors leads to the formation of discrete breathers and it was conjectured that their interaction with the phonons lead to non-universal behavior in anomalous conductivity. Given the contradictory evidence, it is certainly fair to say that, although phonons seem to be the main carriers, localized modes are quite likely to be playing a role in heat conduction.

A powerful way to probe the existence of localized modes, and possibly other effects going beyond the traditional Debye-Peierls phonon gas model, is to compute phonon cross-correlations (correlations between different phonon modes). To our knowledge, there are only two such studies : first, Frizzera et al. [78] looked at correlations between normal modes in harmonic and anharmonic (FPU- $\alpha\beta$) chains with thermostats at both ends, presenting results mainly for momentum-momentum correlation functions $\langle P_k(t)P_{k'}(t) \rangle$. They showed that the differences in temperature profiles between harmonic and anharmonic chains arise from different cross-correlations, the diagonal correlation function ($k = k'$) leading only to a flat temperature profile. On the other hand — contrary to the methodology used in the present study and presented in the next section — these authors did not consider current-current correlations $\langle J_k(t)J_{k'}(t') \rangle$ and focused on nonequilibrium simulations only. Second, Henry and Chen [79] examined current-current correlations at equilibrium in a realistic model of a polyethylene chain. Thus, although the model is linear, it is not purely one-dimensional. Their results indicate that some initial conditions lead to the slow (anomalous) decay of correlations, which they ascribed to cross-correlations between midfrequency longitudinal acoustic modes. While this point of view is innovative, their use of a sophisticated model makes it hard to understand if this behavior follows from the linear nature of the model or from other features. Also, owing to the complexity of the model, the chains they consider are somewhat short (40 unit cells), and it is not clear if the statistical averaging was sufficient in view of the extremely slow convergence of such systems. Our objective here is to use a

similar approach but, using a simpler model, try to investigate the matter in more depth and see how it relates to anomalous thermal conductivity.

The outline of this paper is the following: in section 1.2 we describe the theoretical framework used to extract the correlation functions and thermal conductivities from molecular dynamics simulations. In section 1.3 we present the technical details behind our numerical simulations, while our results are presented in section 1.4. We conclude by summing our results and giving some insight on how they could relate to other salient topics in heat transport theory.

1.2. THEORY

We study heat conductivity through equilibrium molecular dynamics simulations. This is done by computing the time-delayed correlations of the current fluctuations in a periodic system and employing the appropriate Green-Kubo relation, which in one dimension can be formulated as

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 L} \int_0^\infty \langle J(0)J(t) \rangle dt, \quad (1.1)$$

where κ is the heat conductivity, L is the length of the conductor, k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature, $J(t)$ is the total heat flux, and $\langle \rangle$ denotes statistical averaging. Derivation of this formula can be found in advanced statistical mechanics textbooks and general information on its use in molecular dynamics textbooks. When mass diffusion is negligible, the total flux in the chain [86] can be obtained using

$$J = \frac{a}{2m} \sum_{l=1}^N (p_{l+1} + p_l) F_{l+1,l}, \quad (1.2)$$

where a is the lattice parameter, m is the mass of the particle, N is the number of particles, p_l is the momentum of the l -th particle, and $F_{l+1,l}$ is the force on the $(l+1)$ -th particle coming from the l -th particle.

If the chain is harmonic or weakly anharmonic, it can be described using its normal-mode representation. We use the following transformation

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N q_l e^{i(2\pi k/N)l}, \quad (1.3)$$

$$P_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N p_l e^{i(2\pi k/N)l}, \quad (1.4)$$

where q_l is the displacement of the l -th particle from its equilibrium position. There are N such modes, each denoted by a given k value; we use $k = -\frac{N}{2} - 1 \dots, \frac{N}{2}$. For a harmonic force $F_{l+1,l} = K(q_l - q_{l+1})$ and this yields the following Hamiltonian

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{P_k P_k^*}{m} + m \omega_k^2 Q_k Q_k^* \right). \quad (1.5)$$

Each mode can thus be associated with a totally independent phonon state of eigenfrequency

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin \left(\frac{\pi k}{N} \right) \right|. \quad (1.6)$$

Anharmonicity will modify this Hamiltonian, lead to energy exchange between the modes and, as will be seen below, result in cross-mode correlations.

As q_l and p_l are real functions, $Q_k^* = Q_{-k}$ and $P_k^* = P_{-k}$, which enables expressing eq. 1.2 as

$$\begin{aligned} J &= ia \sum_k P_k Q_k^* v_k \omega_k \\ &= \sum_k J'_k \end{aligned} \quad (1.7)$$

where $v_k = \frac{\partial \omega_k}{\partial k}$ is the phonon group velocity. This last equation shows that the total harmonic flux can be written as a sum of currents associated with individual phonon modes. However, in this case J'_k is a complex number which is inconvenient to handle numerically. We thus use the fact that $J'_{-k} = (J'_k)^*$ to make the following transformation

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} \sum_k (J'_k + J'_{-k}) \\ &= \sum_k \text{Re}(J'_k) \\ &= \sum_k J_k \end{aligned} \quad (1.8)$$

which implies the definition

$$J_k \equiv \frac{ia v_k \omega_k}{2} (P_k Q_k^* - P_k^* Q_k). \quad (1.9)$$

We calculate these mode currents by fast Fourier transforming the particle positions and velocities and using eq. 1.6. We also computed velocity autocorrelation functions in some systems and obtained well defined phonon modes in all cases. Renormalized phonon frequencies were not used as they would not modify our (mainly qualitative) interpretation. Inserting eq. 1.9 in eq. 1.1 yields

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 L} \sum_k \sum_p \int_0^\infty \langle J_k(0) J_p(t) \rangle dt, \quad (1.10)$$

showing clearly that conductivity results from phonon self-mode correlations but also from cross-mode correlations.

A very interesting point made by Henry and Chen [79] is that using the hypothesis $\langle J_k(0) J_p(t) \rangle = 0$ for $k \neq p$ (i.e., neglecting cross-correlations) leads to the well-known result

$$\kappa = \frac{1}{L} \sum_k C_k v_k^2 \tau_k, \quad (1.11)$$

where C_k is the heat capacity associated with mode k and τ_k is its relaxation time. This hypothesis corresponds precisely to the *stosszahlansatz*, the view that there are no significant cross-correlations, which is central to the Debye-Peierls model. As we will see in the following sections, it is clearly violated in many anharmonic chain models.

We define the diagonal contribution to the current-current correlation function

$$C_d(t) = \sum_k \langle J_k(0) J_k(t) \rangle, \quad (1.12)$$

as well as the off-diagonal contribution

$$C_{od}(t) = \sum_k \sum_{p \neq k} \langle J_k(0) J_p(t) \rangle, \quad (1.13)$$

which in practice we compute by subtracting $C_d(t)$ from the total current-current correlation function

$$C(t) = \langle J(0) J(t) \rangle = C_d(t) + C_{od}(t). \quad (1.14)$$

To assess the relative importance of the cross-mode correlations we introduce the “correlation ratio”, viz. the ratio of total current-current correlation function over the diagonal contribution:

$$R(t) = \frac{C_{od}(t)}{C_d(t)} = \frac{C(t)}{C_d(t)} - 1, \quad (1.15)$$

which will equal zero if the *stosszahlansatz* is satisfied and be positive if off-diagonal terms have a positive contribution to the conductivity.

It should be noted that, although our analysis is only concerned with the *harmonic* current, that is, the current coming from harmonic forces, in some of our simulations the anharmonic current is large. For example, it is about five times larger than the harmonic current when $\beta = 1$ and $T = 1$. Nonetheless, it has been shown before [85] that the anharmonic current in the FPU- β model is, at least in a statistical sense, proportional to the harmonic current. Also, in all our simulations, we compared the total current computed with the full anharmonic interaction using eq. 1.2 and also using $\sum_k J_k$, and observed that the proportionality relation $J(t) = C \sum_k J_k(t)$, where C is a constant, is nearly exact in all cases and at all times. Our (qualitative) conclusions about the total harmonic current therefore also apply to the anharmonic current. While this does not directly inform us on the nature of the anharmonic currents stemming from single modes, it is highly plausible that the same ratio applies. Indeed, if we denote the total (harmonic plus anharmonic) current associated with mode k as $J_k^T(t)$, in any case we must have

$$\sum_k J_k^T(t) = C \sum_k J_k(t) = \sum_k f_k(t) J_k(t), \quad (1.16)$$

where $f_k(t)$ are unknown functions. Because the problem is nonlinear, these functions can take any value, but the most likely scenario is certainly $f_k(t) \approx C$ for all k 's. Furthermore,

even if this postulate was flawed it would not change our general conclusions concerning the existence of off-diagonal correlations.

1.3. NUMERICAL DETAILS

We simulate periodically-replicated chains of particles interacting with their nearest neighbors through anharmonic interactions in the NVE ensemble, integrating the equations of motion using a standard molecular dynamics algorithm. The motion of the particles is purely one-dimensional. Most of our simulations were carried out using the FPU model:

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2m} + \frac{K}{2} \sum_{l=1}^N (q_{l+1} - q_l)^2 + \frac{\alpha}{3} \sum_{l=1}^N (q_{l+1} - q_l)^3 + \frac{\beta}{4} \sum_{l=1}^N (q_{l+1} - q_l)^4. \quad (1.17)$$

This hamiltonian has four parameters: m , the particles mass, and three interaction parameters, K , α and β (where β is *not* the inverse temperature). As we are simulating a fictitious model, we set $m = K = 1$. The other interaction parameters, α and β , are used to obtain the desired level of anharmonicity. The lattice parameter has no effect on the dynamics except as a trivial multiplier in expressions for the heat current. For this reason we set it at a sufficiently high value to make it impossible for particles to cross, but we will set it to 1 when reporting current values.

We also considered the ϕ^4 model

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2m} + \frac{K}{2} \sum_{l=1}^N (q_{l+1} - q_l)^2 + \frac{\lambda}{4} \sum_{l=1}^N q_l^4. \quad (1.18)$$

where λ is another interaction parameter. Here also we set $m = K = 1$ and use λ to tune the anharmonicity. The two models are fundamentally different in that the FPU model is both energy- and momentum-conserving while the ϕ^4 model is only energy-conserving. Also, the fact that heat conduction in the FPU model is anomalous (at least for FPU- β) [85, 92, 82, 75, 90, 81, 97] while it is normal in the ϕ^4 model [70, 84, 87] is well documented.

In both cases, the parameters of the simulations include T , the average temperature of the system, which is set to 1. Scaling relations exist between α, β and T , or λ and T , but our tests indicate that keeping the interaction parameters fixed and changing the temperature does not fundamentally modify the results. The last parameter that defines the simulations is the number of particles in the chain, N . As the system is periodic, increasing N leads to a larger number of vibration modes available to the system. In turn, as the number of modes increases, their frequencies get closer, leading to stronger interaction between them. In general, we are interested in the thermodynamic limit ($N \rightarrow \infty$) and it is therefore better

to use as large a N value as practical, although comparisons between different lengths can be instructive as will be seen below. Unless otherwise specified, $N = 2048$ was used.

To integrate the equations of motion we use the sixth order symplectic integrator presented in appendix A of Lee-Dadswell et al. [81] with a timestep of 0.3 reduced time units (t.u.) for the cases $\beta, \alpha, \lambda < 0.4$, and a shorter time step for simulations with higher anharmonicity, so as to ensure energy fluctuations of order 10^{-5} or better. The simulations proceed by first setting equilibrium positions and random velocities. Then a Langevin thermostat is applied for 3×10^6 t.u., followed by relaxation for another 3×10^6 t.u. using the symplectic integrator without the thermostat. After this, the actual production run begins and statistics are recorded. Statistical averages were carried out by averaging over the whole simulation time ($> 3.5 \times 10^8$ t.u.) over 40–400 simulations with different initial random velocities. The mode currents J_k and their correlation functions are computed *a posteriori*.

1.4. RESULTS

1.4.1. Off-diagonal correlations in the FPU- β model

We first examine the current-current correlation functions for the FPU- β model ($\alpha = 0$). Fig. 1.1a shows the total correlation function $C(t)$ as well as the diagonal $C_d(t)$ and off-diagonal $C_{od}(t)$ contributions for $\beta = 0.01$, i.e., weak anharmonicity. As can be expected, $C_{od}(0) = 0$, reflecting the orthogonal nature of the modes. However, this quantity increases quickly and reaches a maximum after which it decays back to zero. All terms display a behavior which is consistent with a power law, with an exponent between 0 and 1. This is confirmed in fig. 1.1b where all curves, plotted in a log-log way, are fairly linear for moderately long time. Power law fits were attempted on the three curves and, although the exponents depend quite sensitively on the time range considered, reasonably good fits were obtained for $\log_{10} t \in [4, 5.5]$ with $C(t) \sim t^{-0.65}$, $C_d(t) \sim t^{-0.77}$ and $C_{od}(t) \sim t^{-0.58}$. Of course, if this corresponds to the asymptotic behavior of the diagonal and off-diagonal correlations, the former will decrease faster than the latter so that eventually $C(t) \approx C_{od}(t) \sim t^{-0.58}$. It is seen that only for very short times are the diagonal correlations significant in this case.

The early time behavior is dominated by more complex relaxation processes while the very long time behavior is related to lower signal to noise ratio (and is therefore noisy) and the finite length of the chain. Thus, the downturn in all three curves for $\log_{10} t > 5.5$ corresponds to the exponential relaxation of the lowest frequency mode and the fluctuations result from the significant uncertainties associated with the data points. They can therefore be seen as artifacts coming from the finite size of the system and finite averaging time. Finally, fig. 1.1c reveals that the current correlation ratio $R(t)$ rises fast to a value of about three (i.e., the off-diagonal term is three times more important than the diagonal one), then

continues to rise, albeit at a slower rate. The variations at long times is again associated with noise.

Turning now to a system with higher anharmonicity, $\beta = 0.1$, fig. 1.2a is qualitatively similar to fig. 1.1a though, of course, the correlations dissipate faster (note the different timescale). Here again, $C(t)$ and $C_d(t)$ reach their maximum for $t = 0$ and then decrease, while $C_{od}(t)$ starts from zero, quickly peaks and then decreases. Examining fig. 1.2b however, important differences are now visible. This time, only $C_d(t)$ seems to display a true power law behavior, with exponent -0.66. The off-diagonal term $C_{od}(t)$ is clearly decaying faster than a power law but nevertheless slower than an exponential. The behavior for $\log_{10} t > 4.5$ is once more due to the low signal to noise ratio. Being the sum of the two previous terms, $C(t)$ goes from a behavior similar to that of $C_{od}(t)$ for short times to being roughly equal to $C_d(t)$ for long times. This can also be seen from fig. 1.2c where it is clear that the off-diagonal terms are important only for short times but then return to zero.

Finally, we examine a highly anharmonic system, $\beta = 1$. The results, shown in figs. 1.3a, 1.3b and 1.3c, are similar to those for $\beta = 0.1$ except that the off-diagonal correlations are at all times less important than the diagonal correlations and decay very rapidly. For this case, the asymptotic form of the current-current correlation functions $C(t) \approx C_d(t) \propto t^{-0.62}$.

Therefore, the overall picture that emerges is this: for low anharmonicity, the relative magnitude of off-diagonal terms increases continuously with time, as pictured in fig. 1.1c. The rate of this increase grows with anharmonicity from (exactly) zero for the harmonic system to a maximum for $\beta \sim 0.01$ owing to the fact that more scattering between phonon modes leads to more correlations. (We have done calculations for many different values of β). In this regime, $C_{od}(t) > C_d(t)$, except for very short times, in clear violation of the *stosszahlansatz*. This is the case shown in fig. 1.1. Increase in the anharmonicity level eventually leads to a point (the correlation threshold) where scattering starts to destroy cross-mode correlations faster than they are created. In this regime $C_{od}(t)$ is significant only for a short period at early times and $C_d(t)$ rapidly becomes the dominant term, in agreement with the *stosszahlansatz*. Further increase in anharmonicity only brings about less cross-mode correlations and their more rapid decay. Whether there really is a transition as a function of anharmonicity is an important (and difficult) question to which we will return in subsection 1.4.4. For now, suffice to say that $\beta = 0.02$ is the lowest anharmonicity level at which we are able to observe $C_{od}(t)$ to decay faster than $C_d(t)$. However, it cannot be excluded that $C_{od}(t)$ would decay on much longer timescales for lower β -values.

As for the exponents associated with the decay of the correlation functions, they play an important role in the theory of anomalous heat conduction because $\kappa \propto N^\alpha$ implies, through eq. 1.10, that the $t \rightarrow \infty$ limit in the total current correlation function is $\langle J(0)J(t) \rangle \sim t^{\alpha-1}$. In this regard, the results are peculiar as they imply that, whether the system is in the regime where off-diagonal correlations are dominant or in the regime where they are negligible, the

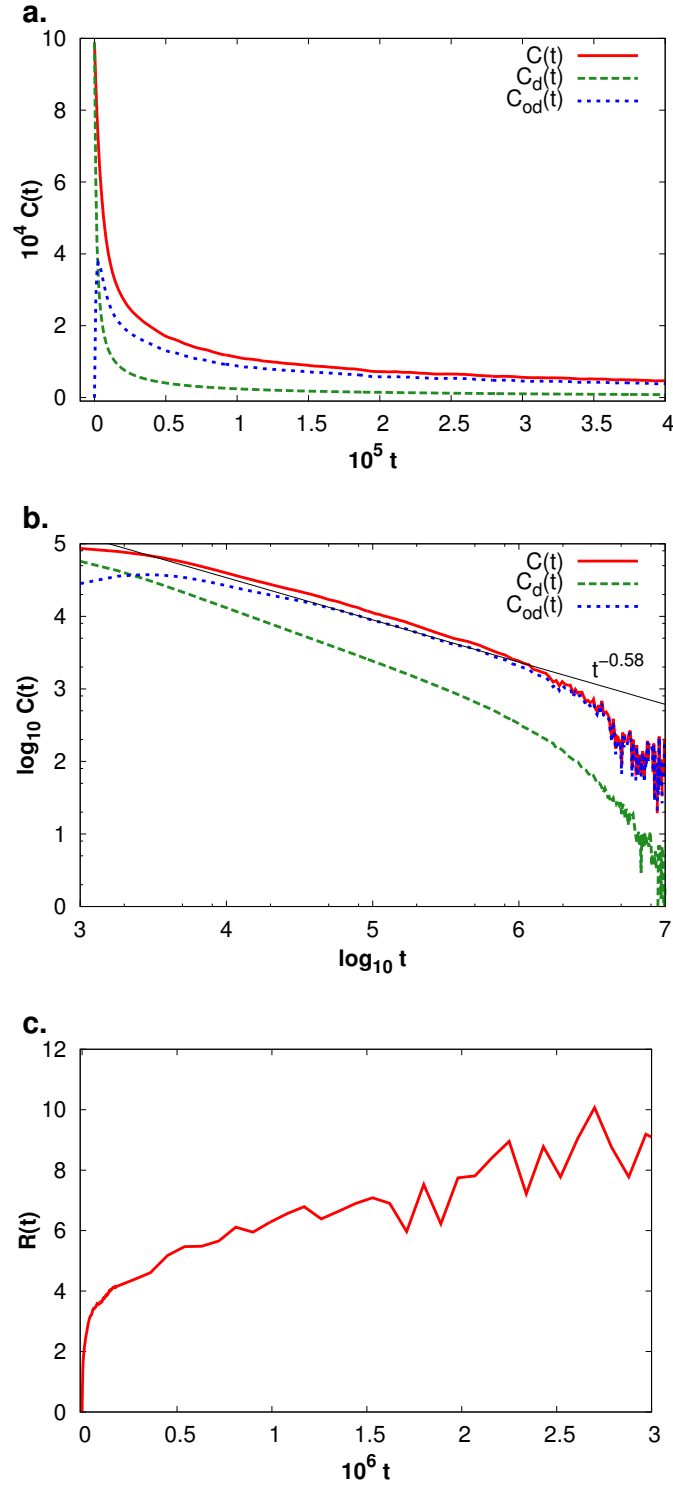


Figure 1.1. (a) Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for the FPU- β model with $\beta = 0.01$. (b) Same data as (a) but in log-log form. (c) Correlation ratio $R(t)$ for the same system.

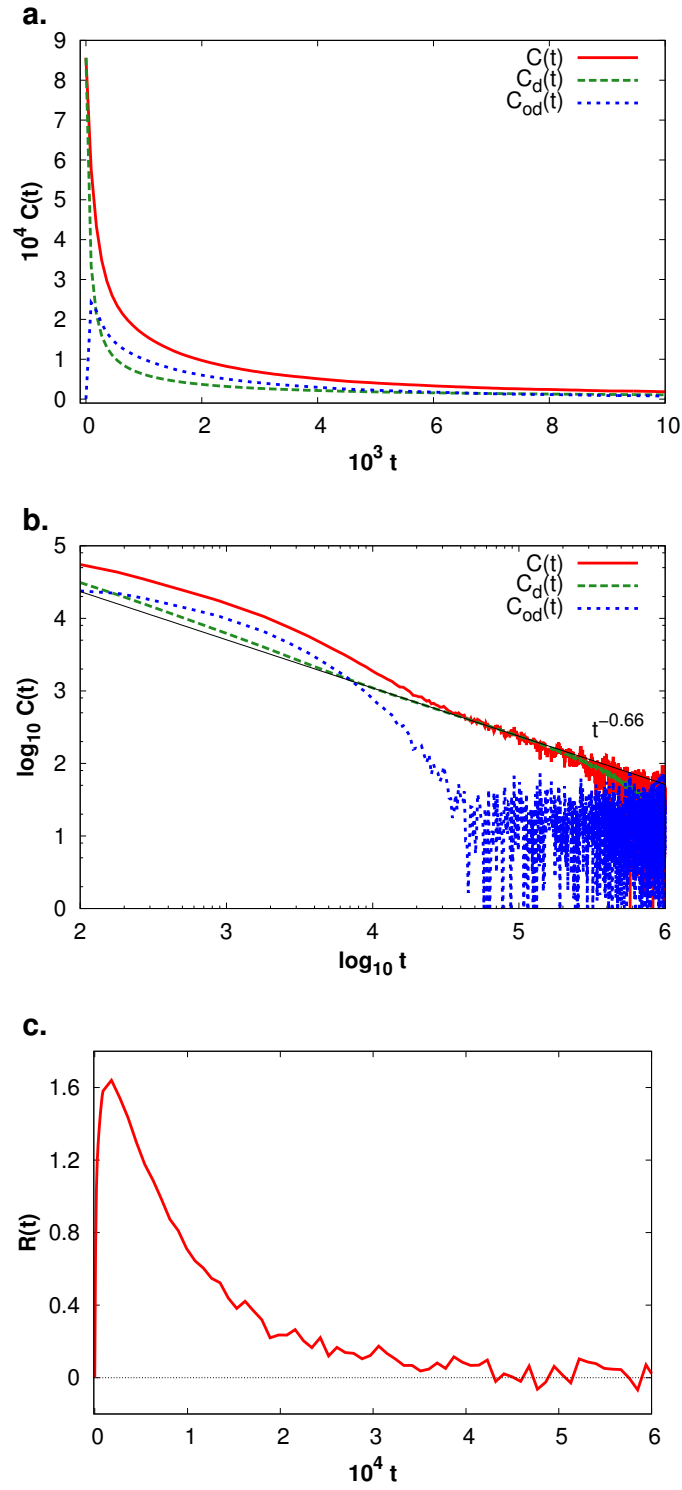


Figure 1.2. (a) Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for the FPU- β model with $\beta = 0.1$. (b) Same data as (a) but in log-log form. (c) Correlation ratio $R(t)$ for the same system.

N -dependence of the conductivity is similar. However, the exponents are notoriously hard to obtain precisely and, the chains used in this study being only moderately long, it is possible that a different behavior could be seen in longer chains and/or on longer timescales. Therefore, it is impossible to confirm if they are in fact identical or if they coincidentally display very close values. In any case, this demonstrates that theories making use of the (incorrect) *stosszahlansatz* can yield fairly good results (but for the wrong reasons). Also, conductivity is often computed for fairly high anharmonicity, as convergence is easier to obtain in this case.

1.4.2. Dependence on the number of oscillators

As indicated in section 1.3, the equilibrium method for computing the heat conductivity is used to characterize the system in the thermodynamic limit $N \rightarrow \infty$. However, simulations can only be undertaken with a finite number of particles and this is why periodic boundary conditions are employed, enabling current fluctuations in the system and making the method usable. On the other hand, in the thermodynamic limit, the allowed wavevectors are continuous while they are discrete (and equally spaced) in a periodic system, the obvious assumption being that if they become close enough the dynamics should be similar. One can nonetheless wonder if this has an impact when considering interactions between modes. Thus, it is instructive to examine the influence of the number of particles on the correlation functions.

The correlation functions for the FPU- β model with $\beta = 0.01$ and $N = 256, 2048$ and 16384 are shown in fig. 1.4a. As implied by eq. 1.10, current fluctuations are expected to grow linearly with N ; thus, to ease comparison, the correlation functions were scaled by a factor $\frac{1}{N}$. The results reveal two seemingly opposite trends. First, the total correlation function $C(t)$ seems to scale with N almost exactly, which was expected. On the other hand, the diagonal term in the correlation $C_d(t)$, and by way of consequence $C_{od}(t)$ as well, decays at a different rate. This implies that, although the off-diagonal correlations are much more significant in long chains, the diagonal correlations exactly counteract this, leading to zero net effect. However, for $\beta = 0.1$, fig. 1.4b indicates that above the correlation threshold the three chains exhibit nearly the same behavior except for the fact that, as expected, finite size effects are present at shorter timescales for the shortest chain. Our hypothesis, which will be motivated below, is that correlations span a finite width in frequency space and that the sparser frequency spectrum associated with short chains leads to less off-diagonal correlations.

1.4.3. Structure of the off-diagonal correlations

The hypothesis put forward in the previous section, viz. that correlations span mostly neighboring modes, can be tested by examining how any specific mode becomes correlated

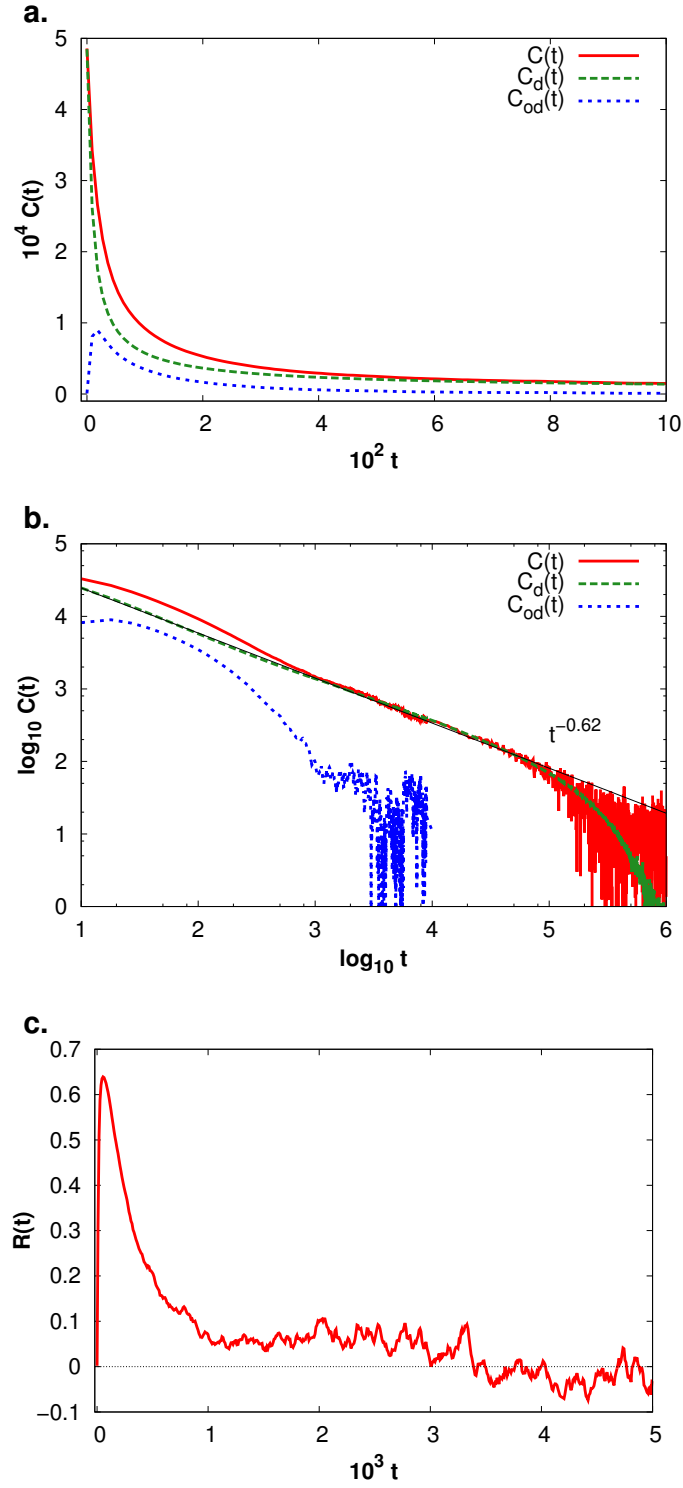


Figure 1.3. (a) Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for the FPU- β model with $\beta = 1$. (b) Same data as (a) but in log-log form. $C_{od}(t)$ is shown up to $\log_{10} t = 4$ only (when noise starts to dominate) to avoid obscuring the other curves. (c) Correlation ratio $R(t)$ for the same system.

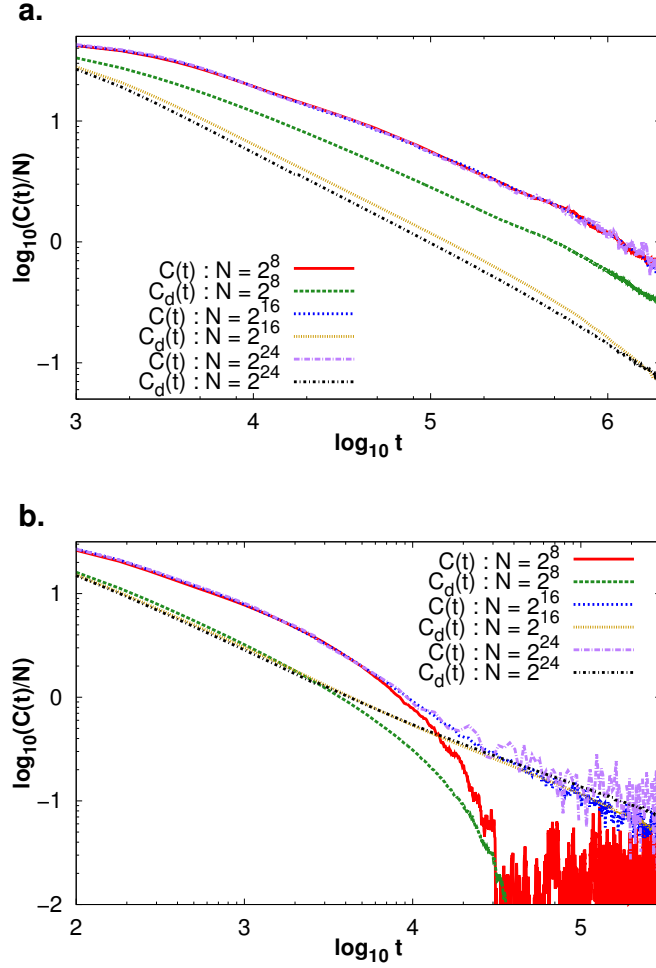


Figure 1.4. Current-current correlation functions $C(t)$ and $C_d(t)$ scaled by $1/N$ for the FPU- β model with $N = 256, 2048$ and 16384 with (a) $\beta = 0.01$ and (b) $\beta = 0.1$.

with others. To do this we again consider the FPU- β chains with $N = 256$ and $N = 2048$ oscillators. We introduce the shorthand notation $J_+(t) \equiv \sum_{k>0} J_k(t)$ and

$$C_{k,p,N}(t) = \langle J_k(0)J_p(t) \rangle_N, \quad (1.19)$$

the subscript N indicating that the average is taken for a system of N oscillators. Fig. 1.5 shows the correlation functions for modes of the same frequency in the two chains (a) under ($\beta = 0.01$) and (b) over ($\beta = 0.1$) the correlation threshold. In every case, the autocorrelation function $C_{k,k,N}(0)$ is equal to $C_{k,+,N}(0)$ (our definition for J_k implies $J_k = J_{-k}$ and thus taking $\langle J_k(0)J_+(t) \rangle$ instead of $\langle J_k(0)J(t) \rangle$ avoids double counting), meaning that off-diagonal correlations are on average zero. Comparing the autocorrelations $C_{24,24,2048}(t)$ and $C_{3,3,256}(t)$ in fig. 1.5a, a much faster decay for the longest chain is found. On the other hand, the correlations with all the modes $C_{24,+,2048}(t)$ and $C_{3,+,256}(t)$ are much more similar. This observation supports the idea that the initial excitation of mode k quickly spreads to

neighboring modes over a given energy range, then slowly decays. For the shortest chain, as mode frequencies are farther apart, a larger fraction of the excitation stays associated with mode k . Fig. 1.5b, for $\beta = 0.1$ (above the threshold), confirms that, in this case, off-diagonal correlations have much less impact. In both cases, the relaxation of the short chain is slightly slower.

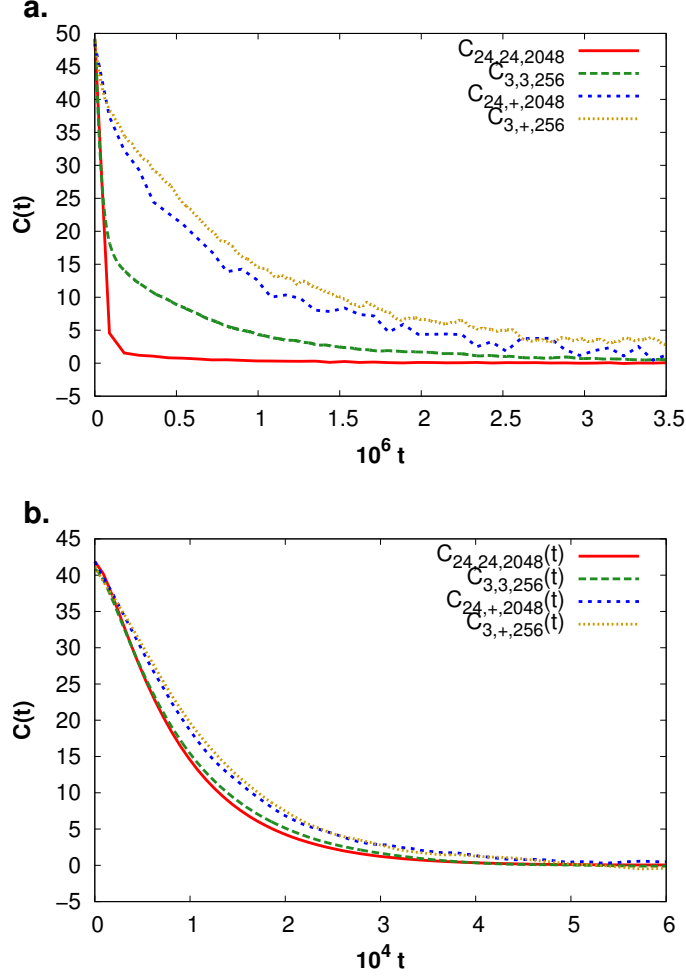


Figure 1.5. Current-current correlation functions $C_{24,24,2048}(t)$, $C_{3,3,256}(t)$, $C_{24,+,2048}(t)$, and $C_{3,+,256}(t)$ for the FPU- β model with (a) $\beta = 0.01$ and (b) $\beta = 0.1$. In the first case the $C_{k,k,N}(t)$ curves are found to be different while the $C_{k,+,N}(t)$ are similar while in the second case all curves are relatively similar.

We can also look at exactly which modes get correlated with a specific mode. In fig. 1.6, correlation functions of type $C_{k,p,2048}(t)$ are shown for $k = 8$, $\beta = 0.01$ and various values of p . Other choices of k produce similar results, although correlations decay faster or slower whether k is lower or higher, as expected. It can be seen that correlations are maximum for p -values closest to k and that the peak correlations monotonously decrease when the difference between k and p increases. Nonetheless, the integrated correlations are often more

important for lower p modes because, although the corresponding correlation functions tend to peak later and at lower values, they also decay slower.

The same kind of behavior is also exhibited in simulations in which energy relaxation from the first few modes (the original FPU problem) is studied (see, e.g. Benettin et al. [71]). Indeed, energy quickly spreads to all modes up to a given frequency, which depends on energy density but not on N , after which relaxation to higher frequency modes occurs but on much longer timescales. Thus, for longer chains more individual modes are involved in this initial packet just as our results indicate.

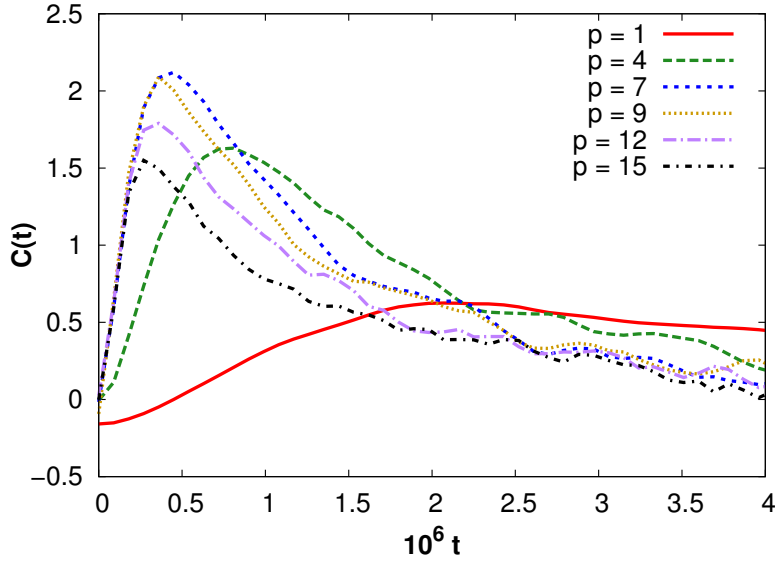


Figure 1.6. Current-current correlation functions $C_{8,p,2048}(t)$ for the FPU- β model with $\beta = 0.01$ and various values of p . Higher values of p lead to an earlier peak, and values closest to 8 lead to a higher maximum.

1.4.4. Relation to the FPU problem

We now put our findings in the broader perspective of the relaxation properties of the FPU model. Specifically, it is known that the FPU- β model displays a transition from weak to strong stochasticity (see, for example, Pettini et al. [93]), although it is conjectured that equilibrium is always reached if the system is allowed to evolve sufficiently long. It thus seems natural to link the crossover we observe in the level of off-diagonal correlations to the transition in the stochasticity level. In particular, one could imagine that these correlations inhibit the full expression of randomness in the evolution of the system and are associated with the weak stochasticity regime.

To test this idea, we measure the stochasticity level by computing the largest Lyapunov exponent of the system, using standard procedures,[72] as a function of β . The data are reported in fig. 1.7 and generally agree with established results[93]. Indeed, we observe two

distinct power laws, with exponent 2.19 in the low anharmonicity limit (the reported values are generally ~ 2) and exponent 0.26 in the high anharmonicity limit ($1/4$ was expected). The observed transition, defined as the point at which the two fits to the data cross, is located at $\beta = 0.099$. On the same figure, we also report the inverse of the correlation time, τ_c , defined as the time (after the initial transient) for which $C_{od}(t)$ has decreased to $0.9C(t)$. As explained previously, for $\beta < 0.02$ the transition times were never reached in our simulations, and therefore we can only plot upper bounds on $1/\tau_c$ (cf. arrows pointing down). The two curves show strong similarities. First, the inverse correlation time also displays a transition between two power law regimes which, in the high anharmonicity limit, has nearly the same exponent as the largest Lyapunov exponent (0.27 vs 0.26). The low anharmonicity regime has a slightly sharper slope (2.49 vs 2.19) and the transition is observed at higher anharmonicity ($\beta = 0.73$ vs 0.099). The difference between the values at which the two regimes cross is real but much of the ranges over which the two transitions take place overlap. Also, a change in the somewhat arbitrary definition of τ_c could shift the transition in either direction. In any case, we observe that the existence of long-lasting off-diagonal correlations is associated with significant inhibition in the expression of chaos in the system. Although we cannot establish an obvious causal relationship between them, the similarities are nevertheless strong enough that, we conjecture, the two properties are related. In this case, the presence of localized modes is a likely explanation to both the correlations between modes and the reduced stochasticity level. And by way of consequence, there exists a connection between the two most important aspects of the FPU problem : the existence of localized modes and the stochasticity threshold.

1.4.5. Cross-correlations in the FPU- $\alpha\beta$ and ϕ^4 models

We now examine two different models in order to assess how some of the conclusions of the previous sections apply to one-dimensional systems in general. To this effect, we consider one anomalous asymmetric model and one regular symmetric model. For the former we chose the FPU- $\alpha\beta$ model with $\alpha = \beta$, obviously similar to the FPU- β model, although it is asymmetric. There has been recent claims that it is in fact a normal heat conductor [103, 73] or at least that its asymptotic anomalous behavior can only be seen on much longer timescales[95, 74, 96]. Our results seem to agree with the latter view and might explain why it is so. Fig. 1.8 shows, once more, the main correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for $\alpha = \beta = 0.01$ and $\alpha = \beta = 0.1$. These are similar to what we observed for the FPU- β model in that, below a given anharmonicity threshold, the off-diagonal term $C_{od}(t)$ is the most important while above the threshold, the off-diagonal terms decay faster than the diagonal ones and, for this reason, the latter dominate at longer times. In fact, cross-mode correlations, which tend to contribute non-power-law terms to $C(t)$, seem to be significantly more important for this anharmonic model. Preliminary tests on the Lennard-Jones model with either first

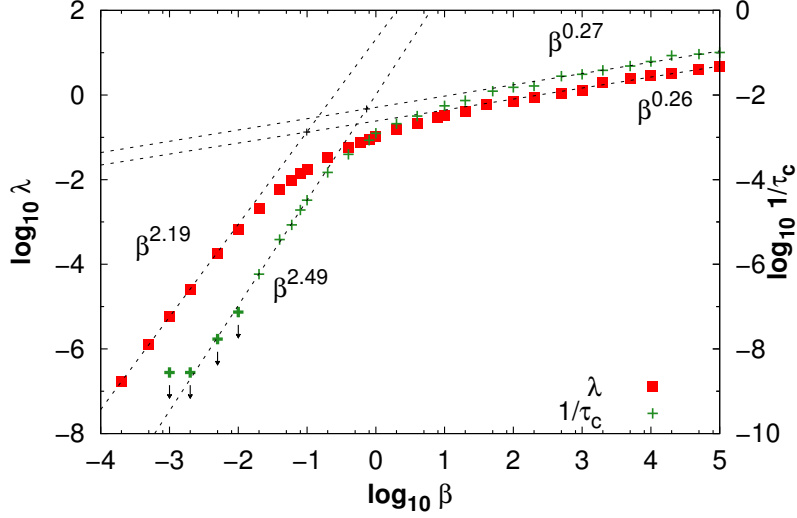


Figure 1.7. Lyapunov exponent λ and inverse correlation time $1/\tau_c$ as a function of β for the FPU- β model with $T = 1$ and $N = 2048$. The straight lines correspond to fits to the low and high anharmonicity data points. The transition is at $\beta = 0.099$ for λ and at $\beta = 0.73$ for $1/\tau_c$. The arrows indicate that the associated data are upper bounds on $1/\tau_c$ as transitions were not observed for these simulations.

neighbor interactions only or with first and second neighbor interactions (also asymmetric anomalous models) lead to even more cross-mode correlations. Regarding whether the FPU- $\alpha\beta$ is anomalous or not, our data confirm that $C(t)$ follows a power law for sufficiently long time, indicating anomalous behavior. The fast relaxation of $C_{od}(t)$ in fig. 1.8b could however lead one to believe that, if one looks only at data for $\log_{10} t < 5$, the integral of $C(t)$ is finite. Thus, the plateau observed in plots of JN vs N (for example, see fig. 2 from ref. [103]) or the changes of slope in plots of κ vs N in ref. [97] could in fact be a signature of significant off-diagonal correlations.

This naturally leads to questions relating these correlations to anomalous conductivity. To address this point, we computed cross-mode correlations in a second model, the ϕ^4 model, which is symmetric and widely known to be regular. The correlation functions for $\lambda = 0.01$ and $\lambda = 0.1$ are shown in fig. 1.9; as relaxation is now expected to be exponential, the data is presented in a log-linear scale. Indeed, $C(t)$ is fairly linear for both values of the anharmonicity parameter. In both cases, $C_d(t)$ decreases to negligible values in a very short time and quite generally $C(t) \approx C_{od}(t)$. We were not able to observe a threshold at which point the relative contribution of $C_{od}(t)$ drops for this model likely because, in contrast to the anomalous models, all correlations are now short-term (exponential decay) so that the diagonal correlations cannot “outlive” the off-diagonal terms. In any case, it is clear that the existence of cross-mode correlations is not a condition for it to display anomalous conductivity.

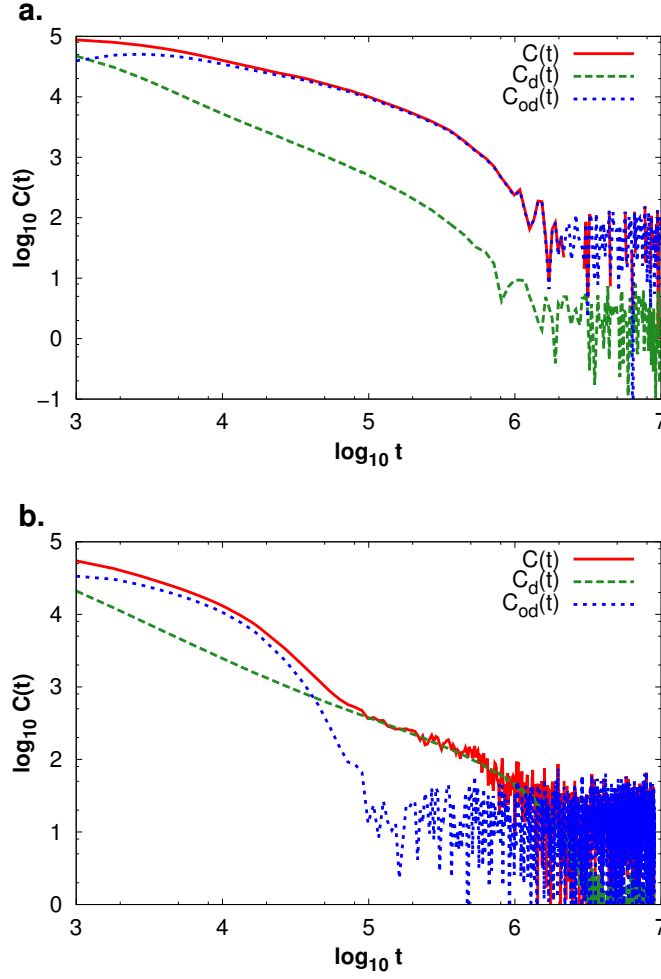


Figure 1.8. Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ for the FPU- $\alpha\beta$ model with (a) $\alpha = \beta = 0.01$ and (b) $\alpha = \beta = 0.1$.

Another interesting point here concerns the nature of the relaxation of $C_d(t)$ which happens in an initial very fast step, followed by a slower one, with a relaxation time similar to that of $C(t)$ or $C_{od}(t)$. Again, this might be explained by the fact that current fluctuations in a given mode quickly spread out to modes of similar frequencies, after which this “semi-local” excitation is attenuated.

1.5. CONCLUSION

By computing the correlations between different phonon modes in anharmonic oscillator chains, we have shown that the *stosszahlansatz* — the hypothesis according to which the phonon modes are independent — is incorrect in the low anharmonicity regime and in general for short-term correlations. Considering principally the FPU- β model, but also at the FPU- $\alpha\beta$ model, we found that, below a certain anharmonicity threshold, phonon modes can

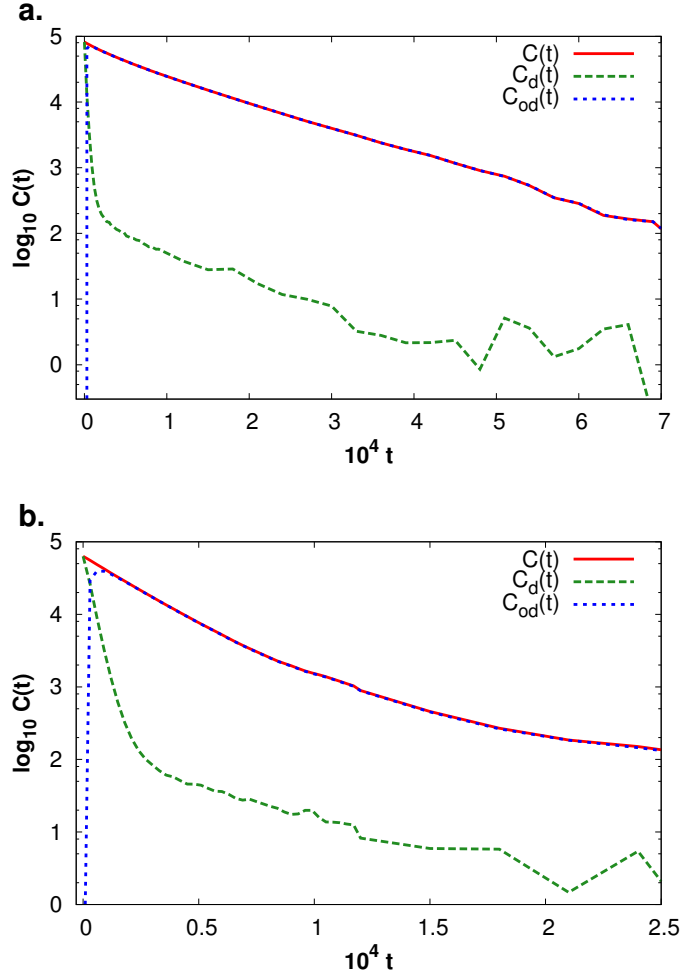


Figure 1.9. Current-current correlation functions $C(t)$, $C_d(t)$ and $C_{od}(t)$ [note that $C(t)$ and $C_{od}(t)$ are superimposed for almost all times] for the ϕ^4 model with (a) $\lambda = 0.01$ and (b) $\lambda = 0.1$. Notice that only the y axis is in log form in both cases.

become correlated and remain so for long times. While modes are on average independent ($\langle J_k(0)J_{p \neq k}(0) \rangle = 0$), a fluctuation of the current associated with a given mode quickly spreads to the neighboring ones, and the mode packet thus created then decays in a way which is similar to that of the original individual phonon mode. This explains the success, at least on a qualitative level, of theoretical explanations of the phenomenon based on the relaxation-time approximation, even though it is fundamentally incorrect. Although the diagonal and off-diagonal contributions of the total current-current correlation function generally follow different trends, their sum typically corresponds to a power law ($C(t) \sim t^{-\gamma}$) for long times but the computed exponents $\gamma \sim 0.58 - 0.66$ cannot lend unambiguous support to either the $\kappa \propto N^{2/5}$ or the $\kappa \propto N^{1/3}$ hypotheses.

We have also shown that the inverse of the off-diagonal correlation time $1/\tau_c$ behaves like the largest Lyapunov exponent of the system, as both quantities exhibit two scaling

regimes as a function of β , with similar exponents, and transition points within an order of magnitude of each other.

However, it must be noted that the phenomenon described here does *not* explain nor cause anomalous conductivity. Indeed, we found that the spreading of the current across neighboring modes also happen in the ϕ^4 chain, a model known to display regular heat conductivity. From this point of view, our results are in contradiction with the conclusions of Henry and Chen,[79] although their model is in some ways fundamentally different from the Hamiltonians we studied: even though correlations between modes are significant in oscillator chains, we have found no evidence that they are either sufficient or necessary for a system to exhibit anomalous heat conduction. This does not mean that they are meaningless, however, as the study of asymmetric models illustrates how they can help shape the relationship between the length and the conductance of a device. A better understanding of these correlations could thus help tailor the heat transport properties of nanostructures.

A technical side-note is in order here: in all cases the fluctuations associated with $C_d(t)$, the diagonal correlation function, are much less than that associated to $C(t)$, the total current-current correlation function. Much focus has been put on the asymptotic form of $C(t)$ which, at least in the high anharmonicity regime, seems to equal that of $C_d(t)$. Even though substantial computing costs are associated with the calculation of the individual $J_k(t)$ for every mode, it might still be possible, using appropriate sampling, to probe long timescales more efficiently by studying $C_d(t)$ rather than $C(t)$.

Finally, some questions remain unanswered. First, it would be interesting to examine how our findings apply to non-equilibrium conditions. The equilibrium method for computing thermal conductivity is associated with linear response theory and the existence of a local thermodynamic equilibrium. Knowing that the models studied can display non-perturbative localized solutions, its applicability is still not fully established. Nonetheless, the aforementioned comparisons of our results for the FPU- $\alpha\beta$ model with those from nonequilibrium simulations, as well as similar comparisons in previous studies, are encouraging. It would however be interesting to examine nonequilibrium systems to try to find similar effects. As they stand, the existence of these cross-correlations and their form might imply that they are associated with localized disturbances. It is therefore possible that these off-diagonal correlations are a signature of soliton waves or breathers, an hypothesis that seems to be supported by a recent study [99] indicating that the lifetime of solitons in FPU- β lattices is maximum for a moderate anharmonicity level. These points will be assessed in future works.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Québec — Nature

et Technologies (FRQ-NT). We are indebted to Calcul Canada for generous allocations of computer resources.

REFERENCES

- [70] Aoki, K. and D. Kusnezov. 2002, Nonequilibrium statistical mechanics of classical lattice ϕ^4 field theory, *Annals of Physics*, vol. 295, n° 1, doi:<http://dx.doi.org/10.1006/aphy.2001.6207>, p. 50 – 80, ISSN 0003-4916. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003491601962074>.
- [71] Benettin, G., A. Carati, L. Galgani and A. Giorgilli. 2008, The fermi—pasta—ulam problem and the metastability perspective, in *The Fermi-Pasta-Ulam Problem, a Status Report, Lecture Notes in Physics*, vol. 728, edit by G. Gallavotti, Springer Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-72994-5, p. 151–189, doi:10.1007/978-3-540-72995-2_4. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72995-2_4.
- [72] Benettin, G., L. Galgani and J.-M. Strelcyn. 1976, Kolmogorov entropy and numerical experiments, *Phys. Rev. A*, vol. 14, doi:10.1103/PhysRevA.14.2338, p. 2338–2345. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.14.2338>.
- [73] Chen, S., Y. Zhang, J. Wang and H. Zhao. 2013, Why asymmetric interparticle interaction can result in convergent heat conductivity, *arXiv preprint arXiv:1309.7146*.
- [74] Das, S., A. Dhar and O. Narayan. 2013, Heat conduction in the α - β fermi–pasta–ulam chain, *Journal of Statistical Physics*, doi:10.1007/s10955-013-0871-0. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10955-013-0871-0>.
- [75] Delfini, L., S. Lepri, R. Livi and A. Politi. 2007, Anomalous kinetics and transport from 1d self-consistent mode-coupling theory, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2007, n° 02, p. P02007. URL <http://stacks.iop.org/1742-5468/2007/i=02/a=P02007>.
- [76] Dhar, A. 2008, Heat transport in low-dimensional systems, *Advances in Physics*, vol. 57, n° 5, doi:10.1080/00018730802538522, p. 457–537. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018730802538522>.
- [77] Fermi, E., J. Pasta and S. Ulam. 1955, Studies of nonlinear problems, Technical Report, I, Los Alamos Scientific Laboratory Report No. LA-1940.
- [78] Frizzera, W., G. Vilianni, M. Montagna, A. Monteil and J. A. Capobianco. 1997, One-dimensional dynamics of lattice thermal transport, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, n° 49, p. 10 867. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/9/i=49/a=007>.
- [79] Henry, A. and G. Chen. 2009, Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, vol. 79, doi:10.1103/PhysRevB.79.144305, p. 144305. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.144305>.
- [80] Izrailev, F. and B. Chirikov. 1966, Statistical properties of a nonlinear string, *Sov. Phys. Dokl.*, vol. 11, n° 1, p. 30–32.

- [81] Lee-Dadswell, G., B. Nickel and C. Gray. 2008, Detailed examination of transport coefficients in cubic-plus-quartic oscillator chains, *Journal of Statistical Physics*, vol. 132, n° 1, doi:10.1007/s10955-008-9551-x, p. 1–33, ISSN 0022-4715. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10955-008-9551-x>.
- [82] Lee-Dadswell, G. R., B. G. Nickel and C. G. Gray. 2005, Thermal conductivity and bulk viscosity in quartic oscillator chains, *Phys. Rev. E*, vol. 72, doi:10.1103/PhysRevE.72.031202, p. 031 202. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.72.031202>.
- [83] Lee-Dadswell, G. R., E. Turner, J. Ettinger and M. Moy. 2010, Momentum conserving one-dimensional system with a finite thermal conductivity, *Phys. Rev. E*, vol. 82, doi:10.1103/PhysRevE.82.061118, p. 061 118. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.82.061118>.
- [84] Lefevere, R. and A. Schenkel. 2006, Normal heat conductivity in a strongly pinned chain of anharmonic oscillators, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2006, n° 02, p. L02001. URL <http://stacks.iop.org/1742-5468/2006/i=02/a=L02001>.
- [85] Lepri, S., R. Livi and A. Politi. 1998, On the anomalous thermal conductivity of one-dimensional lattices, *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 43, n° 3, p. 271. URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/43/i=3/a=271>.
- [86] Lepri, S., R. Livi and A. Politi. 2003, Thermal conduction in classical low-dimensional lattices, *Physics Reports*, vol. 377, n° 1, doi:10.1016/S0370-1573(02)00558-6, p. 1 – 80, ISSN 0370-1573. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157302005586>.
- [87] Li, N. and B. Li. 2007, Parameter-dependent thermal conductivity of one-dimensional ϕ^4 lattice, *Phys. Rev. E*, vol. 76, doi:10.1103/PhysRevE.76.011108, p. 011 108. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.76.011108>.
- [88] Li, N., B. Li and S. Flach. 2010, Energy carriers in the fermi-pasta-ulam β lattice: Solitons or phonons?, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, doi:10.1103/PhysRevLett.105.054102, p. 054 102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.054102>.
- [89] Likhachev, V., T. Astakhova and G. Vinogradov. 2011, Heat conductivity of a nonlinear β -fpu lattice, *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics*, vol. 5, p. 1023–1037, ISSN 1990-7931. URL <http://dx.doi.org/10.1134/S1990793111060236>, 10.1134/S1990793111060236.
- [90] Mai, T., A. Dhar and O. Narayan. 2007, Equilibration and universal heat conduction in fermi-pasta-ulam chains, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, doi:10.1103/PhysRevLett.98.184301, p. 184 301. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.184301>.
- [91] Narayan, O. and S. Ramaswamy. 2002, Anomalous heat conduction in one-dimensional momentum-conserving systems, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, doi:10.1103/PhysRevLett.89.200601, p. 200 601. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.200601>.
- [92] Pereverzev, A. 2003, Fermi-pasta-ulam β lattice: Peierls equation and anomalous heat conductivity, *Phys. Rev. E*, vol. 68, doi:10.1103/PhysRevE.68.056124, p. 056 124. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.68.056124>.
- [93] Pettini, M., L. Casetti, M. Cerruti-Sola, R. Franzosi and E. G. D. Cohen. 2005, Weak and strong chaos in fermi-pasta-ulam models and beyond, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear*

Science, vol. 15, n° 1, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1849131>, 015106. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/chaos/15/1/10.1063/1.1849131>.

- [94] Roy, D. 2012, Crossover from fermi-pasta-ulam to normal diffusive behavior in heat conduction through open anharmonic lattices, *Phys. Rev. E*, vol. 86, doi:10.1103/PhysRevE.86.041102, p. 041 102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.86.041102>.
- [95] Savin, A. and Y. A. Kosevich. 2013, Thermal conductivity of the chain with an asymmetric pair interaction, *arXiv preprint arXiv:1307.4725*.
- [96] Wang, L., B. Hu and B. Li. 2013, Length dependence of heat conduction in one-dimensional lattices with asymmetric inter-particle interactions, *arXiv preprint arXiv:1308.6061*.
- [97] Wang, L. and T. Wang. 2011, Power-law divergent heat conductivity in one-dimensional momentum-conserving nonlinear lattices, *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 93, n° 5, p. 54 002. URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/93/i=5/a=54002>.
- [98] Xiong, D., J. Wang, Y. Zhang and H. Zhao. 2012, Nonuniversal heat conduction of one-dimensional lattices, *Phys. Rev. E*, vol. 85, doi:10.1103/PhysRevE.85.020102, p. 020 102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.020102>.
- [99] Yuan, Z.-Q. and Z.-G. Zheng. 2013, Propagation dynamics on the fermi-pasta-ulam lattices, *Frontiers of Physics*, vol. 8, n° 3, doi:10.1007/s11467-013-0333-9, p. 349–355, ISSN 2095-0462. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11467-013-0333-9>.
- [100] Zabusky, N. J. and M. D. Kruskal. 1965, Interaction of "solitons" in a collisionless plasma and the recurrence of initial states, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, doi:10.1103/PhysRevLett.15.240, p. 240–243. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.15.240>.
- [101] Zhang, F., D. J. Isbister and D. J. Evans. 2000, Nonequilibrium molecular dynamics simulations of heat flow in one-dimensional lattices, *Phys. Rev. E*, vol. 61, doi:10.1103/PhysRevE.61.3541, p. 3541–3546. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.61.3541>.
- [102] Zhang, F., D. J. Isbister and D. J. Evans. 2001, Multiple nonequilibrium steady states for one-dimensional heat flow, *Phys. Rev. E*, vol. 64, doi:10.1103/PhysRevE.64.021102, p. 021 102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.021102>.
- [103] Zhong, Y., Y. Zhang, J. Wang and H. Zhao. 2012, Normal heat conduction in one-dimensional momentum conserving lattices with asymmetric interactions, *Phys. Rev. E*, vol. 85, doi:10.1103/PhysRevE.85.060102, p. 060 102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.060102>.

Chapitre 2

ON THE IMPORTANCE OF COLLECTIVE EXCITATIONS FOR THERMAL TRANSPORT IN GRAPHENE

Maxime Gill-Comeau, Laurent J. Lewis

*Département de Physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de
Pointe (RQMP), Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale
Centre-Ville,
Montréal, Québec, Canada H3C 3J7*

Cet article a été soumis à la revue *Applied Physics Letters* le 5 mars 2015 et
publié le 13 mai 2015.

ABSTRACT

We use equilibrium molecular dynamics (MD) simulations to study heat transport in bulk single-layer graphene. Through a modal analysis of the MD trajectories employing a time-domain formulation we find that collective excitations involving flexural acoustic (ZA) phonons, which have been neglected in previous MD studies, actually dominate the heat flow, generating as much as 78% of the flux. These collective excitations are however much less significant if the atomic displacements are constrained in the lattice plane. Although relaxation is slow, we find graphene to be a regular (non-anomalous) heat conductor for sample sizes of order 40 μm and more.

2.1. LETTER

Heat transport in graphene has raised considerable interest recently, for both practical and theoretical reasons[122]. Yet, some basic questions remain unanswered. Experimental values for the heat conductivity of bulk suspended single-layer graphene around room temperature, for example, have been reported in the wide range 600-5300 W/mK (Refs. [104, 112, 109, 106, 108]) with recent results even suggesting that it diverges logarithmically with the length of the samples[135]. Therefore, it is fair to say that a definitive value is still to be found. To address this point, many theoretical investigations using various transport equations[120, 130, 131, 121, 111] and molecular dynamics (MD) schemes [127, 124, 137, 107, 128, 125, 134, 135, 105] have been carried out. In particular, much attention has focused on the relative conductivities of the various phonon branches, especially the flexural acoustic (ZA) branch. Early studies concluded that these were negligible in view of their low group velocity and high Gruneisen parameter[116, 123]. More recently, and in contrast, full solutions of the linearized phonon Boltzmann equation suggest that the contribution of ZA modes is dominant and amounts to 88% [131] or 76% [121] of the total conductivity. However, these results rely on symmetry-based selection rules which reduce ZA phonon scattering, but are likely broken in real materials. Modal analyses of MD simulations, finally, conclude that the contributions of the three acoustic branches are similar, about 30% each[127, 107, 134]. Below, we demonstrate that this last result is erroneous and due to a theoretical oversight and that ZA phonons actually dominate the heat flow.

An interesting possibility recently raised by Fugallo et al[111]. is that collective phonon excitations in graphene lead to greatly enhanced thermal conductivity as opposed to considering single-mode excitations only. Such collective modes have already been observed in polyethylene chains,[115] in various one-dimensional models,[113] as well as in the two-dimensional triangular Lennard-Jones lattice[133]. To investigate this possibility, we have performed modal analysis of equilibrium MD simulations, which naturally allows the treatment of scattering mechanisms to all orders. Modal analyses of MD trajectories in graphene have already been reported,[127, 129, 134] as noted above. However, these calculations used a *frequency-domain* formulation which, we demonstrate in this Letter, is incorrect because it considers single-mode excitations only, leading to a severe underestimation of the conductivity. We show that a modal analysis in the *time-domain* (see ref. [110] for a review of the two approaches), taking into account off-diagonal correlations, yields conductivities in very good agreement with solutions of the Boltzmann transport equation; we also demonstrate the very important contribution to the heat flow stemming from ZA modes and the crucial role that collective excitations play in the dynamics of these modes.

Algorithms for modal analysis of MD trajectories have become more popular recently, as can be appreciated e.g. from the recent review by Feng and Ruan [110]]. Even though

the details associated with the method are reported in this review article, we present some details to make clear how our approach differs from previous studies. From linear response theory the Green-Kubo relation for the heat conductivity (along, e.g., the x axis) is

$$\kappa_{xx} = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle J_x(0) J_x(t) \rangle dt, \quad (2.1)$$

where V is the system's volume, k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature, $J_x(t)$ is the total heat flux along x , t is the time, and $\langle \rangle$ denotes statistical averaging. The calculation of κ thus focuses on the calculation of the total heat flux correlation function (HFCF) $\langle J_x(0) J_x(t) \rangle$ and other HFCFs. To this end we refer to expressions derived by Hardy[114]. We begin by computing the normal coordinates

$$Q_{m\mathbf{k}} = \sum_l^N \sum_s^{n_s} \sum_a^d \sqrt{\frac{M_s}{N}} q_{lsa} (\epsilon_{m\mathbf{k}}^{sa})^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l) \quad (2.2)$$

$$P_{m\mathbf{k}} = \sum_l^N \sum_s^{n_s} \sum_a^d \sqrt{\frac{M_s}{N}} \dot{q}_{lsa} (\epsilon_{m\mathbf{k}}^{sa})^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l), \quad (2.3)$$

where q_{lsa} is the displacement of atom s in cell l in the a direction, m and \mathbf{k} denote the dispersion branch and wavevector associated with a normal mode, M_s is the mass of atom s , $\epsilon_{m\mathbf{k}}$ is the eigenvector associated with mode (m, \mathbf{k}) , and \mathbf{x}_l is the origin of cell l . The heat flux can then be computed, up to second order, through the sum $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\text{reg}} + \mathbf{J}_{\text{osc}}$ of the regular flux and the oscillatory flux:

$$\mathbf{J}_{\text{reg}} = \frac{i}{V} \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \omega_{m\mathbf{k}} \mathbf{v}_{m\mathbf{k}} P_{m\mathbf{k}} Q_{m\mathbf{k}}^* \quad (2.4)$$

$$\mathbf{J}_{\text{osc}} = \frac{i}{V} \sum_{m, m' \neq m} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{m\mathbf{k}} \omega_{m'\mathbf{k}}} \mathbf{v}_{mm'\mathbf{k}} P_{m\mathbf{k}} Q_{m'\mathbf{k}}^*, \quad (2.5)$$

where $\omega_{m\mathbf{k}}$ is the eigenfrequency of mode (m, \mathbf{k}) and

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{mm'\mathbf{k}} = & \frac{i}{2} \sum_{lsa} \sum_{l's'a'} \frac{A_{lsa}^{l's'a'} \epsilon_{m\mathbf{k}}^{sa} (\epsilon_{m'\mathbf{k}}^{s'a'})^*}{\sqrt{M_s M_{s'} \omega_{m\mathbf{k}} \omega_{m'\mathbf{k}}}} \\ & \times \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{l,l'}) (\mathbf{x}_{l,l'} + \mathbf{x}_{s,s'}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

with $A_{lsa}^{l's'a'} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_{lsa} \partial q_{l's'a'}}|_{q=0}$ the harmonic coupling tensor and $\mathbf{x}_{l,l'} = \mathbf{x}_{l'} - \mathbf{x}_l$. This function reduces to the usual group velocity when $m = m'$. Regular and oscillating terms are similar in magnitude but, although the latter are more numerous, their very rapid oscillations lead to a negligible contribution to the conductivity, as originally predicted by Hardy and demonstrated numerically below. Most of our analysis will therefore focus on regular terms \mathbf{J}_{reg} . The separable form of expression $\mathbf{J}_{\text{reg}} = \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{J}_{m\mathbf{k}}$ makes a modal analysis of the heat flux possible.

In contrast to previous modal-analysis studies, we employ the time-domain formulation of the method which presents the important advantage of allowing collective modes to be probed. Using the fact that J_{osc} (implicit use of the x components of vectors/tensors is assumed from this point on) contributes very little to the conductivity we substitute $J \sim J_{\text{reg}}$ in eq. 2.1 to obtain the time-domain expression for the conductivity:

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \int_0^\infty \langle J_{m\mathbf{k}}(0) J_{m'\mathbf{k}'}(t) \rangle dt. \quad (2.7)$$

The fundamental difference between the two formulations is that taking off-diagonal correlations (terms in eq. 2.7 with $(m, \mathbf{k}) \neq (m', \mathbf{k}')$) into account is only possible in the time domain. These terms are often assumed to be negligible because of the orthogonal and oscillatory nature of the normal modes. However, $J_{m\mathbf{k}}$ is *not* an oscillatory function of time; in fact, as we show below, off-diagonal terms are long-lived and actually dominate heat conduction in graphene. The long lifetimes of these terms make it possible to ascribe off-diagonal correlations to the emergence of collective excitations involving multiple phonon modes in a manner similar to that proposed by Fugallo et al.[111]. In what follows we refer to

$$\kappa_d = \frac{V}{k_B T^2} \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \int_0^\infty \langle J_{m\mathbf{k}}(0) (J_{m\mathbf{k}}(t) + J_{m(-\mathbf{k})}(t)) \rangle dt \quad (2.8)$$

as the diagonal part of the conductivity (the relation $J_{m\mathbf{k}} = J_{m(-\mathbf{k})}^*$ formally imposing a correlation) and to $\kappa_c = \kappa - \kappa_d$ (terms where $(m, \mathbf{k}) \neq (m', \mathbf{k}')$)

$$\kappa_c = \frac{V}{k_B T^2} \sum_{(m, \mathbf{k})} \sum_{(m', \mathbf{k}') \neq (m, \pm \mathbf{k})} \int_0^\infty \langle J_{m\mathbf{k}}(0) J_{m'\mathbf{k}'}(t) \rangle dt \quad (2.9)$$

as the off-diagonal part that we refer to as off-diagonal or collective terms. The corresponding integrands are the diagonal and off-diagonal HFCFs, respectively. In this Letter we show that, in graphene, the slow relaxation of the off-diagonal HFCF causes κ_c to be significantly larger than κ_d , which was overlooked up to now.

For our simulations we employ the LAMMPS molecular dynamics package [126] with the Tersoff potential optimized for the study of heat transport in graphene by Lindsay et al.[119]. The system sizes ranged from 196 ($60.4 \times 34.9 \text{ nm}^2$) to 54000 atoms ($388.5 \times 373.8 \text{ nm}^2$), and statistical averages were in all cases taken over at least 72 independent simulations with a sampling time of at least 10 ns for each simulation; the timestep was 2 fs. We used periodic boundary conditions in all directions. We verified that 6324 atoms ($133.8 \times 127.1 \text{ nm}^2$) is sufficient to obtain results consistent with those obtained for the largest system we tested (54000 atoms) while allowing for better statistical averaging, necessary for the modal analysis. The results below pertain to this 6324-atom system. We also conducted some test runs using the AIREBO potential[132] as described below.

Branch	Classical			Quantum		
	κ_{tot}	κ_{br}	κ_{sing}	κ_{tot}	κ_{br}	κ_{sing}
ZA	2435	2271	338	2268	2133	276
TA	484	310	274	294	171	152
LA	461	428	336	199	171	150
ZO	461	282	227	139	61	49
TO	4	4	3	0.06	0.09	0.06
LO	104	97	66	6	5	3
Total	3949	3392	1244	2906	2541	630

Table 2. I. Heat conductivity (in W/mK) associated with the various branches of the dispersion relation in single-layer graphene at 300 K: data are presented for the total conductivity (κ_{tot}), the conductivity associated with collective excitations produced by modes belonging to a single branch only (κ_{br}), and the conductivity associated with single-particle excitations only (κ_{sing}). Classical results are data extracted directly from the simulations while quantum results are obtained by correcting the classical results for quantum statistics using the ratio of specific heats $\sqrt{(C_{\mathbf{m}\mathbf{k}}^q C_{\mathbf{m}'\mathbf{k}'}^q)/(C_{\mathbf{m}\mathbf{k}}^c C_{\mathbf{m}'\mathbf{k}'}^c)}$.

The HFCFs of graphene at 300 K are presented in fig. 2.1 (top panel). The computed conductivity is 3964 W/mK. The conductivities and HFCFs were computed along the arm-chair direction; results along the zigzag direction are very similar in all cases. We see that J_{osc} produces large but very short-lived (less than a picosecond) correlations followed by ripples over the following 5 ps. It contributes only 17 W/mK to the conductivity and, for this reason, it is neglected in further analysis. Figure 2.1 also shows the diagonal and off-diagonal HFCFs. At $t = 0$, off-diagonal correlations are on average zero, which follows from the orthogonality of phonon modes. However, contrary to the assumption behind the single-mode relaxation-time approximation, they grow for about 5 ps before they begin to *slowly* decay. This last point is crucial: off-diagonal correlations between modes in graphene are generally weak, but their decay is much slower than that of diagonal correlations and thus they impose themselves as the dominant contribution to the conductivity.

The inset in fig. 2.1 shows the long-term behavior of the HFCFs in log-log form. With an exponent of -1.27 , the power law displayed by the total HFCF is somewhat close, but clearly not equal to t^{-1} at long times. From these results we conclude that graphene is not an anomalous conductor although heat flux relaxation is very slow. For this reason, the conductivity must be computed by extrapolating the HFCF tail. Integration of the extrapolated HFCF shows that, to obtain 90% of the bulk conductivity, one needs to integrate up to $t_{90} = 10500$ ps. Using the crude approximation $L_{90} = ct_{90}$ and taking $c \sim 3500$ m/s for the speed of sound of the highest-contributing ZA modes, we find that L_{90} — the sample length necessary to obtain 90% of the bulk conductivity — is of the order of 40 μm . For lengths larger than this, the regular (i.e., non anomalous) nature of graphene should be observable.

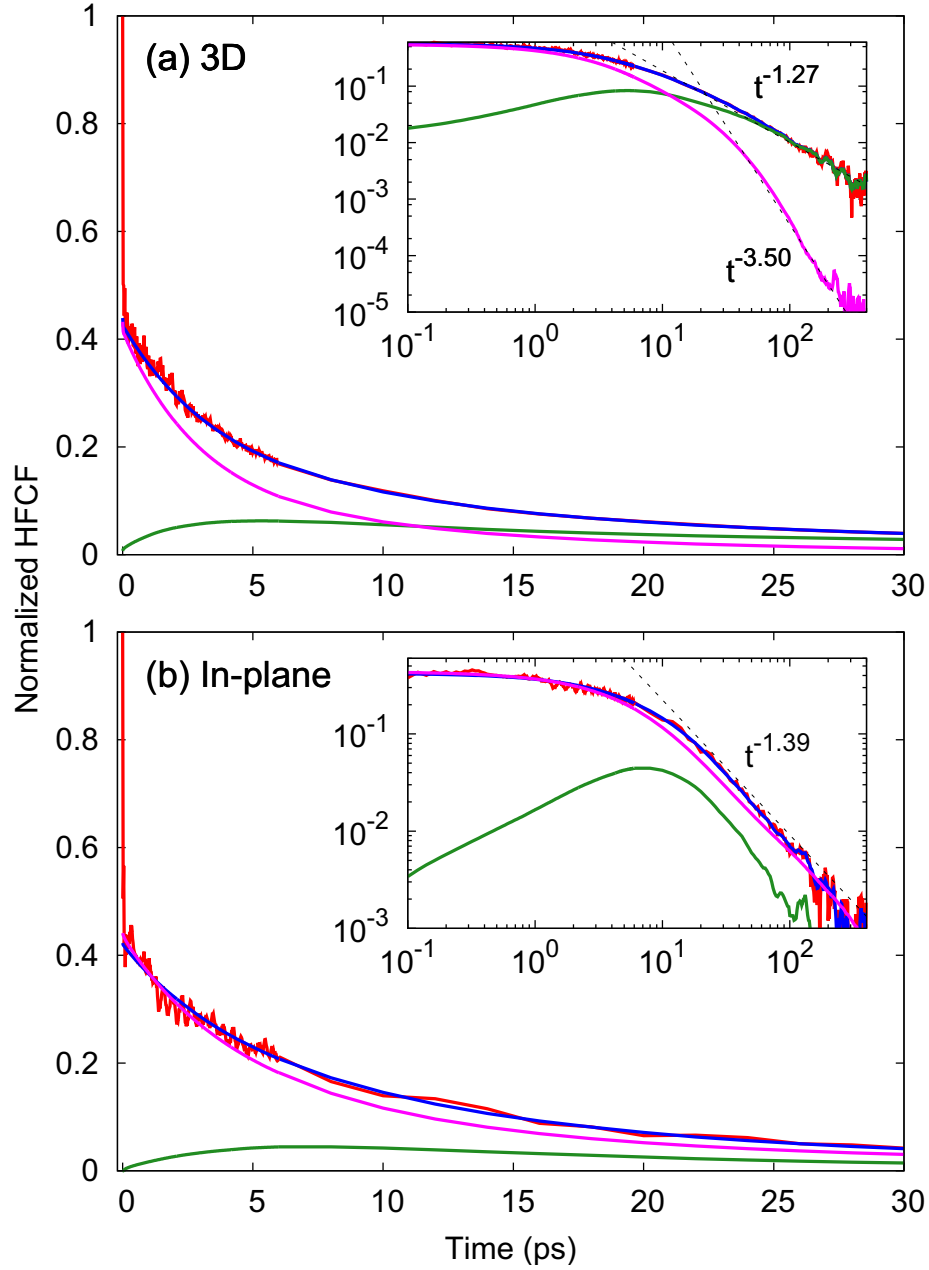


Figure 2.1. (a) HFCFs of single-layer graphene at 300 K for various correlations : total (red curve), regular (blue curve), diagonal (magenta curve) and off-diagonal (green curve). The inset shows the same results in log-log form. The long-term decay of the total HFCF is best fitted to $t^{-1.27}$ while the best fit for diagonal terms is $t^{-3.50}$. (b) Corresponding results with atomic motion constrained in a plane; the tail of the total HFCF follows $t^{-1.39}$.

The contributions to the conductivity of the various phonon branches κ_{tot} is reported in Table 2. I. As MD simulations are classical in essence, they cannot account for the fact that phonons obey quantum statistics. Thus, they overestimate the average occupation of

high-frequency modes, an important effect in graphene because of its high Debye temperature. To partly correct for this, we scale the correlation functions $\langle J_{\mathbf{m}\mathbf{k}}(0)J_{\mathbf{m}'\mathbf{k}'}(t) \rangle$ by the ratio of quantum to classical specific heats $\sqrt{(C_{\mathbf{m}\mathbf{k}}^q C_{\mathbf{m}'\mathbf{k}'}^q)/(C_{\mathbf{m}\mathbf{k}}^c C_{\mathbf{m}'\mathbf{k}'}^c)}$. These results are also presented in Table 2. I. Quantum corrections reduce the total conductivity coming from regular terms to 2906 W/mK. Because the corrections are particularly important for high-frequency modes, the contribution from the ZA branch reaches 78% of the total conductivity (2268/2906) while the contributions of TA, LA, ZO, TO and LO modes is reduced to 10%, 7%, 5%, 0.002%, and 0.2%, respectively. For comparison, using the Boltzmann equation approach, Lindsay et al. [121] found a total conductivity of 3596 W/mK for this system, with a ratio of 76% for the ZA modes, while Singh et al. [131] obtained 3260 W/mK with ratios of 88%, 7%, 3% and 1% for the ZA, TA, LA and ZO branches, respectively. Considering that classical simulations also overestimate scattering from optical modes, our result for conductivity is understandably lower, though still close. The preeminence of the ZA modes arises mostly from collective excitations, as can be seen by comparing κ_{tot} with κ_{sing} . From the results for κ_{br} we learn that modes in the ZA branch mostly form collective excitations with other ZA modes while the magnitude of intra-branch and inter-branch correlations is similar for other branches. Also, collective excitations become proportionally more important after quantum corrections, the sum of diagonal terms being reduced to only 630 W/mK, indicating that collective excitations involve mostly low-energy modes.

There evidently exists a possibility that our results might be some artifact of our choice of potential. To verify this, we conducted test simulations using the AIREBO potential. Although its formulation is more general than Tersoff, the parameters used were not tuned to the specific case of heat flow and, therefore, we consider these results to be less reliable (ref. [121] shows that the optimized Tersoff potential gives results in very good agreement with *ab initio* calculations). In the quantum approximation, we obtain a much lower conductivity of 669 W/mK coming mostly from the lower group velocities obtained with the AIREBO potential. Nonetheless, other qualitative features remain similar, with collective excitations accounting for 80% of the heat flow and ZA modes to 82%. Thus our general conclusions on the dominance of collective excitations in the ZA branch remain perfectly valid.

To further demonstrate that collective excitations in graphene are associated mostly with out-of-plane modes, and to provide a contrast with a system where they do not play such an important role, we have carried out simulations for a system in which only in-plane motion is allowed. The HFCFs for this system are shown in fig. 2.1. The results are in many ways similar to the three-dimensional case. Two very significant differences can however be observed. First, the off-diagonal terms in the HFCF are always substantially smaller than the total HFCF, so that collective excitations represent only a small correction in this case. Second, the long-term decay of the total HFCF is faster than in the three-dimensional case,

with a power law of $t^{-1.39}$ rather than $t^{-1.27}$. This is surprising as higher-dimensional systems are usually expected to relax faster. A possible explanation for this is that, owing to weak coupling, out-of-plane and in-plane motions act as quasi-independent subsystems of effective dimensions 1 and 2, respectively.

Further work is evidently needed to better understand the origin of these off-diagonal correlations. On the one hand, it has recently been shown that normal phonon scattering is extremely strong in graphene,[117] which could lead to hydrodynamic effects. On the other hand, it is known that one-dimensional lattices allow the propagation of soliton-like traveling waves (see e.g. Likhachev et al. [118] or Yuan and Zheng [136]); our approach does not, at present, allow us to determine if these are the collective modes we observe. Likewise, how our conclusions would transpose in the (experimentally-relevant) cases of defective or strained samples is not clear; the similarity of the Tersoff and AIREBO results suggest that the excitations are fairly insensitive to details of the interaction potential and, we speculate, this might be true also of defective or strained systems. That being said, significant longitudinal strain, which is known to linearize the ZA branch, could very well modify that picture; this problem will be examined in future work.

In summary, we have carried equilibrium MD simulations of heat conduction in graphene. Contrary to previous frequency-domain modal analyses, our time-domain formulation allowed us to probe collective excitations which turn out to be the most important heat carriers. We obtained a quantum-corrected heat conductivity of 2906 W/mK, of which 78% results from collective excitations. Most of these excitations involve flexural acoustic phonons interacting with one another, making the ZA branch the dominant conduction channel (78% of the total conductivity), followed by the TA (10%) and LA (7%) branches. Our results are in good agreement with solutions of the Boltzmann transport equation, and fit within the (admittedly wide) bounds of experiment. Our calculations resolve long-standing discrepancies between Boltzmann and MD studies, and provide a firm basis for subsequent numerical work on heat transport. We are currently investigating why graphene gives rise to such excitations and how they are affected by various factors. We are also examining other two- and three-dimensional systems in order to assess the ubiquity of the phenomenon.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Québec — Nature et Technologies (FRQ-NT). We are indebted to Calcul Québec and Calcul Canada for generous allocations of computer resources.

REFERENCES

- [104] Balandin, A. A., S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau. 2008, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters*, vol. 8, n° 3, doi:10.1021/nl0731872, p. 902–907. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl0731872>, pMID: 18284217.
- [105] Barbarino, G., C. Melis and L. Colombo. 2015, Intrinsic thermal conductivity in monolayer graphene is ultimately upper limited: A direct estimation by atomistic simulations, *Phys. Rev. B*, vol. 91, doi:10.1103/PhysRevB.91.035416, p. 035 416. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.035416>.
- [106] Cai, W., A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi and R. S. Ruoff. 2010, Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition, *Nano Letters*, vol. 10, n° 5, doi:10.1021/nl9041966, p. 1645–1651. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl9041966>, pMID: 20405895.
- [107] Chen, L. and S. Kumar. 2012, Thermal transport in graphene supported on copper, *Journal of Applied Physics*, vol. 112, n° 4, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4740071, 043502. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/4/10.1063/1.4740071>.
- [108] Chen, S., A. L. Moore, W. Cai, J. W. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C. W. Magnuson, J. Kang, L. Shi and R. S. Ruoff. 2011, Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments, *ACS Nano*, vol. 5, n° 1, doi:10.1021/nn102915x, p. 321–328. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn102915x>, pMID: 21162551.
- [109] Faugeras, C., B. Faugeras, M. Orlita, M. Potemski, R. R. Nair and A. K. Geim. 2010, Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry, *ACS Nano*, vol. 4, n° 4, doi:10.1021/nn9016229, p. 1889–1892. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn9016229>, pMID: 20218666.
- [110] Feng, T. and X. Ruan. 2014, Prediction of spectral phonon mean free path and thermal conductivity with applications to thermoelectrics and thermal management: A review, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014.
- [111] Fugallo, G., A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari and F. Mauri. 2014, Thermal conductivity of graphene and graphite: Collective excitations and mean free paths, *Nano Letters*, vol. 14, n° 11, doi:10.1021/nl502059f, p. 6109–6114. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl502059f>, pMID: 25343716.
- [112] Ghosh, S., I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao and C. N. Lau. 2008, Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 15, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2907977>, 151911. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/92/15/10.1063/1.2907977>.
- [113] Gill-Comeau, M. and L. J. Lewis. 2014, Cross-correlations between phonon modes in anharmonic oscillator chains: Role in heat transport, *Phys. Rev. E*, vol. 89, doi:10.1103/PhysRevE.89.042114, p. 042 114. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.042114>.

- [114] Hardy, R. J. 1963, Energy-flux operator for a lattice, *Phys. Rev.*, vol. 132, doi:10.1103/PhysRev.132.168, p. 168–177. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.132.168>.
- [115] Henry, A. and G. Chen. 2009, Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, vol. 79, doi:10.1103/PhysRevB.79.144305, p. 144305. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.144305>.
- [116] Klemens, P. G. 2000, Theory of the a-plane thermal conductivity of graphite, *Journal of Wide Bandgap Materials*, vol. 7, n° 4, doi:10.1106/7FP2-QBLN-TJPA-NC66, p. 332–339. URL <http://jwb.sagepub.com/content/7/4/332.abstract>.
- [117] Lee, S., D. Broido, K. Esfarjani and G. Chen. 2015, Hydrodynamic phonon transport in suspended graphene, *Nat Commun*, vol. 6. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7290>.
- [118] Likhachev, V., T. Astakhova and G. Vinogradov. 2011, Heat conductivity of a nonlinear β -fpu lattice, *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics*, vol. 5, p. 1023–1037, ISSN 1990-7931. URL <http://dx.doi.org/10.1134/S1990793111060236>, 10.1134/S1990793111060236.
- [119] Lindsay, L. and D. A. Broido. 2010, Optimized tersoff and brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 81, doi:10.1103/PhysRevB.81.205441, p. 205441. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.205441>.
- [120] Lindsay, L., D. A. Broido and N. Mingo. 2010, Flexural phonons and thermal transport in graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 82, doi:10.1103/PhysRevB.82.115427, p. 115427. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.115427>.
- [121] Lindsay, L., W. Li, J. Carrete, N. Mingo, D. A. Broido and T. L. Reinecke. 2014, Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from first principles, *Phys. Rev. B*, vol. 89, doi:10.1103/PhysRevB.89.155426, p. 155426. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.155426>.
- [122] Nika, D. L. and A. A. Balandin. 2012, Two-dimensional phonon transport in graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, n° 23, p. 233203. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=23/a=233203>.
- [123] Nika, D. L., S. Ghosh, E. P. Pokatilov and A. A. Balandin. 2009, Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite, *Applied Physics Letters*, vol. 94, n° 20, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3136860, 203103. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/20/10.1063/1.3136860>.
- [124] Ong, Z.-Y. and E. Pop. 2011, Effect of substrate modes on thermal transport in supported graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 84, doi:10.1103/PhysRevB.84.075471, p. 075471. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.075471>.
- [125] Pereira, L. F. C. and D. Donadio. 2013, Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 87, doi:10.1103/PhysRevB.87.125424, p. 125424. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.125424>.

- [126] Plimpton, S. 1995, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *Journal of Computational Physics*, vol. 117, n° 1, doi:<http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>, p. 1 – 19, ISSN 0021-9991.
- [127] Qiu, B. and X. Ruan. 2011, Mechanism of thermal conductivity reduction from suspended to supported graphene: a quantitative spectral analysis of phonon scattering, in *ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, American Society of Mechanical Engineers, p. 303–313.
- [128] Qiu, B. and X. Ruan. 2012, Reduction of spectral phonon relaxation times from suspended to supported graphene, *Applied Physics Letters*, vol. 100, n° 19, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4712041>, 193101. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/100/19/10.1063/1.4712041>.
- [129] Qiu, B., Y. Wang, Q. Zhao and X. Ruan. 2012, The effects of diameter and chirality on the thermal transport in free-standing and supported carbon-nanotubes, *Applied Physics Letters*, vol. 100, n° 23, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4725194>, 233105. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/100/23/10.1063/1.4725194>.
- [130] Singh, D., J. Y. Murthy and T. S. Fisher. 2011, Mechanism of thermal conductivity reduction in few-layer graphene, *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 4, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3622300>, 044317. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/110/4/10.1063/1.3622300>.
- [131] Singh, D., J. Y. Murthy and T. S. Fisher. 2011, Spectral phonon conduction and dominant scattering pathways in graphene, *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 9, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3656451>, 094312. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/110/9/10.1063/1.3656451>.
- [132] Stuart, S. J., A. B. Tutein and J. A. Harrison. 2000, A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, n° 14, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.481208>, p. 6472–6486. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/112/14/10.1063/1.481208>.
- [133] Sun, T. and P. B. Allen. 2010, Lattice thermal conductivity: Computations and theory of the high-temperature breakdown of the phonon-gas model, *Phys. Rev. B*, vol. 82, doi:[10.1103/PhysRevB.82.224305](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224305), p. 224305. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.224305>.
- [134] Wei, Z., J. Yang, K. Bi and Y. Chen. 2014, Mode dependent lattice thermal conductivity of single layer graphene, *Journal of Applied Physics*, vol. 116, n° 15, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4898338>, 153503. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/15/10.1063/1.4898338>.
- [135] Xu, X., L. F. C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. Tinh Bui, R. Xie, J. T. L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li and B. Özyilmaz. 2014, Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene, *Nat Commun*, vol. 5. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4689>.

- [136] Yuan, Z.-Q. and Z.-G. Zheng. 2013, Propagation dynamics on the fermi-pasta-ulam lattices, *Frontiers of Physics*, vol. 8, n° 3, doi:10.1007/s11467-013-0333-9, p. 349–355, ISSN 2095-0462. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11467-013-0333-9>.
- [137] Zhang, H., G. Lee and K. Cho. 2011, Thermal transport in graphene and effects of vacancy defects, *Phys. Rev. B*, vol. 84, doi:10.1103/PhysRevB.84.115460, p. 115 460. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.115460>.

Chapitre 3

HEAT CONDUCTIVITY IN GRAPHENE AND RELATED MATERIALS : A TIME-DOMAIN MODAL ANALYSIS

Maxime Gill-Comeau, Laurent J. Lewis

*Département de Physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de
Pointe (RQMP), Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale
Centre-Ville,
Montréal, Québec, Canada H3C 3J7*

Cet article a été soumis à la revue *Physical Review B* le 26 juin 2015 et
publié le 5 novembre 2015.

ABSTRACT

We use molecular dynamics (MD) simulations to study heat conductivity in single-layer graphene and graphite. We analyse the MD trajectories through a time-domain modal analysis and show that this is essential for obtaining a reliable representation of the heat flow in graphene and graphite as it permits the proper treatment of collective vibrational excitations, in contrast to a frequency-domain formulation. Our temperature-dependent results are in very good agreement with experiment and, for temperatures in the range 300–1200 K, we find that the ZA branch allows more heat flow than all other branches combined while the contributions of the TA, LA and ZO branches are comparable at all temperatures. Conductivity mappings reveal strong collective excitations associated with low-frequency ZA modes. We demonstrate that these collective effects are a consequence of the quadratic nature of the ZA branch as they also show up in graphite but are reduced in

strained graphene, where the dispersion becomes linear, and are absent in diamond, where acoustic branches are linear. In general, neglecting collective excitations yields errors similar to those from the single mode relaxation time approximation.

3.1. INTRODUCTION

Even though its fundamentals were laid out many years ago, lattice heat transport remains an active area of research, largely owing to its relevance to power dissipation and thermoelectricity in microelectronic and nanoelectronic devices. [178] In recent years, special attention has been paid to the conduction properties of nanostructured and/or low-dimensional materials, notably graphene. As a very rigid two-dimensional material, the excellent heat conductivity of suspended single-layer graphene has quickly been recognized and is now universally agreed upon. [139, 172] However, the particulars of exactly how high is its conductivity or why it is such a good conductor remains a matter of debate. On the experimental front, there has been many attempts to measure the conductivity of suspended graphene near room temperature using the Raman pump-probe method, [140, 154, 144, 152, 149] and values as low as 600 W/mK and as high as 5300 W/mK, but typically ~ 2500 W/mK, have been reported, the broad range resulting from significant uncertainties in sample conditions and the interpretation of the Raman signal. Using a resistive heating method instead, Xu et al. [192] found the conductivity to be logarithmically divergent up to a length of 9 μm , consistent with expectations for truly two-dimensional (in 2D space) materials; [150] it is however unclear if a finite conductivity would be recovered for even longer samples.

In this context, calculations and simulations are of great help as they allow to deal with perfect samples and to gather a wealth of information that experiment cannot provide. Broadly speaking two techniques may be employed to compute the heat conductivity: solutions of the Boltzmann transport equation (BTE) [173, 174, 168, 182, 143, 138, 170, 153] and proper analysis of molecular dynamics (MD) simulations. [179, 189, 175, 159, 193, 148, 147, 180, 176, 181, 191, 192, 141, 142] Solutions of the BTE [168, 170, 183, 153] indicate that the conductivity of graphene is most likely finite, albeit very high (2897-4300 W/mK), and that the flexural acoustic (ZA) branch largely dominates conduction (76-88%). In contrast, non-equilibrium MD (NEMD) simulations suggest that the conductivity increases with length [190, 147, 181, 192] although a recent analysis using very long samples (100 μm) [142] seems to show that convergence is eventually reached.

In order to obtain information about the contributions to conductivity associated with individual phonon modes, one evidently needs to employ, instead, a modal analysis of equilibrium MD (EMD) simulations. These have yielded conductivities that are finite, with values somewhat lower than those from other methods (viz. ~ 1000 W/mK at 300 K); [179, 180, 148, 191] in addition, the simulations indicate that the three acoustic phonon branches contribute most of the heat flow, each carrying about 20–40%. In ref. [156],

we have demonstrated that these results, which are based on a *frequency-domain formulation* of modal analysis (FDF, often referred to as the spectral energy density - SED - formulation), are incorrect. A proper treatment using a *time-domain formulation* (TDF) yields correct results, in particular a conductivity of ~ 4000 W/mK (~ 3000 W/mK with quantum corrections), most of which (78%) being carried by ZA phonons.

The FDF of modal analysis is incorrect because it only permits to compute the *quasiparticle* relaxation time of the phonon modes, thus neglecting the fact that scattering mechanisms can degrade the heat flow in very different ways. The best example of this is certainly normal (non-umklapp) scattering processes which, as is widely known, do not directly impair heat flow, although they have indirect effects on conductivity. The FDF is therefore similar to a single mode relaxation time approximation (SMRTA) of the BTE. On the contrary, as shown by Henry and Chen, [161] using the TDF and tracking correlations between different modes allows one to take into account the collective nature of the lattice heat conductivity. These correlations have been shown to be very important in polyethylene chains [161] and crucial in all one-dimensional lattices[155]. Sun and Allen demonstrated that the collective modes are also significant in a triangular Lennard-Jones lattice[185]. The fact that important contributions to the heat conductivity of graphene arises from collective excitations has been demonstrated by Fugallo et al. [153] by contrasting SMRTA results to full solutions of the BTE. Recently, Lee et al. [166] also showed that the normal-to-resistive scattering ratio in graphene is extremely high, which could lead to the emergence of phonon hydrodynamics phenomena. Cepellotti et al. [146] concurrently and independently obtained similar results for graphene and reached similar conclusions for other planar materials (graphane, boron nitride, fluorographene, molybdenum disulphide).

In this article we expand on the results we have previously reported in ref. [156] concerning the role played by collective excitations in heat flow in graphene. In particular, we show that these excitations increase conductivity by coupling low-frequency ZA modes, which have very long relaxation times but very low group velocities, with higher frequency ZA modes, leading to the very slow relaxation and high conductivity observed in graphene. We also show this process to be robust, as it also takes place at high temperature and even in the presence of weak inter-plane coupling of the graphene sheets (which is the case of graphite). On the other hand, we demonstrate that linearization of the ZA branch through strain or a strong inter-plane coupling leads to the rapid decay of collective excitations. Using the TDF normal mode analysis we also verify a previous MD report [176] that longitudinal strain in graphene leads to anomalous conductivity while transverse strain tends to reduce conductivity. In Section 3.2 we provide the theoretical background and present our methodology for TDF including anharmonic and quantum corrections, while in Section 3.3 details of our computational approach are presented before giving a full account of our results in Section 3.4.

3.2. THEORY

3.2.1. Time-domain modal analysis

MD simulations are a powerful tool for probing the lattice conductivity on a microscopic scale as they allow to focus on the fundamental nature of the materials by providing full control over the state of the system, which is hardly possible in experiment. Also, they deal with scattering in a non-perturbative fashion, contrary to most other numerical techniques, although accurate solutions depend on the use of good interaction potentials. Further, EMD simulations have an edge over NEMD simulations for materials where phonons relax slowly, which is the case of graphene. In particular, the use of periodic boundary conditions eliminates boundary artifacts and significantly reduces finite size effects. Convergence in EMD simulations follows instead from sufficient sampling of the frequency space, which generally enables the use of much smaller systems. Finally, the modal analysis goes beyond traditional EMD simulations by providing a more fundamental understanding instead of case-by-case answers, and allows easier comparison with other theoretical frameworks.

Our method is based on the well-known Green-Kubo relation

$$\kappa_{xx} = \lim_{t_{\max} \rightarrow \infty} \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{t_{\max}} \langle J_x(0) J_x(t) \rangle dt, \quad (3.1)$$

where the symbols have their usual meanings, viz. κ_{xx} is the longitudinal heat conductivity in the x direction, $J_x(t)$ is the total heat flux in the x direction as a function of time, V is the volume of the system, k_B is the Boltzmann constant, T is the temperature, and $\langle \dots \rangle$ denotes a statistical average. This equation expresses the heat conductivity in terms of the relaxation of the heat flux fluctuations. Integration should in principle be taken to infinity but, in practice, an upper bound t_{\max} much higher than the characteristic relaxation time of the system is employed. Also, a time average is used instead of the statistical average as ergodicity of the system is assumed.

Computing the heat flux autocorrelation function $\langle J_x(0) J_x(t) \rangle$ and other heat flux correlation functions (HFCFs) is the main object of the simulations. To make this possible, we express the heat flux as follows, referring to the work of Hardy: [160]

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \left[\sum_i E_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{f}_{i,j} \cdot \mathbf{v}_j) \mathbf{r}_{i,j} \right], \quad (3.2)$$

where E_i is the energy of the i -th particle, \mathbf{v}_i is its velocity, $\mathbf{f}_{i,j}$ is the force applied by the j -th particle on the i -th particle, and $\mathbf{r}_{i,j}$ is the vector connecting the i -th and j -th particles. The essence of modal analysis is to express eq. 3.2, or a suitable approximation for it, in terms of normal coordinates

$$Q_{m\mathbf{k}} = \sum_l^N \sum_s^{n_s} \sum_a^d \sqrt{\frac{M_s}{N}} q_{lsa} (\epsilon_{m\mathbf{k}}^{sa})^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l) \quad (3.3)$$

$$P_{m\mathbf{k}} = \sum_l^N \sum_s^{n_s} \sum_a^d \sqrt{\frac{M_s}{N}} \dot{q}_{lsa} (\epsilon_{m\mathbf{k}}^{sa})^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_l) \quad (3.4)$$

where the sums run over the N unit cells of the lattice, the n_s atoms in each cell, and the $d = 3$ dimensions of space, respectively, M_s is the mass of s -type atoms, q_{lsa} is the displacement in direction a of atom ls from its equilibrium position, $\epsilon_{m\mathbf{k}}^{sa}$ is the sa component of the eigenvector associated with the eigenmode belonging to branch m and wavevector \mathbf{k} , and \mathbf{x}_l is the position vector of the origin of cell l .

Hardy showed that \mathbf{J}_2 , an approximation to the heat flux valid to second order, can be decomposed in terms of a regular and an oscillating part, $\mathbf{J}_2 = \mathbf{J}_{\text{reg}} + \mathbf{J}_{\text{osc}}$, where

$$\mathbf{J}_{\text{reg}} = \frac{i}{V} \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \omega_{m\mathbf{k}} \mathbf{v}_{mm\mathbf{k}} P_{m\mathbf{k}} Q_{m\mathbf{k}}^*, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{J}_{\text{osc}} = \frac{i}{V} \sum_{m, m' \neq m} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{m\mathbf{k}} \omega_{m'\mathbf{k}}} \mathbf{v}_{mm'\mathbf{k}} P_{m\mathbf{k}} Q_{m'\mathbf{k}}^*, \quad (3.6)$$

with $\omega_{m\mathbf{k}}$ the eigenfrequency of mode (m, \mathbf{k}) , and

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{mm'\mathbf{k}} = & \frac{i}{2} \sum_{lsa} \sum_{l's'a'} \frac{\Phi_{lsa}^{l's'a'} \epsilon_{m\mathbf{k}}^{sa} (\epsilon_{m'\mathbf{k}}^{s'a'})^*}{\sqrt{M_s M_{s'} \omega_{m\mathbf{k}} \omega_{m'\mathbf{k}}}} \\ & \times \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{l,l'}) \mathbf{x}_{ls,l's'}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

in which we introduced the interatomic force constants (IFC) tensor $\Phi_{lsa}^{l's'a'} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_{lsa} \partial q_{l's'a'}}|_{q=0}$ and $\mathbf{x}_{ls,l's'} = \mathbf{x}_{l's'} - \mathbf{x}_{ls}$. In general, $\mathbf{v}_{mm'\mathbf{k}}$ is a complex function but, for $m = m'$, it becomes purely real and equal to the usual group velocity $\partial \omega_{m\mathbf{k}} / \partial \mathbf{k}$. By this token \mathbf{J}_{reg} is equivalent to the commonly used expression $\mathbf{J}_{\text{reg}} = V^{-1} \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \omega_{m\mathbf{k}} \mathbf{v}_{mm\mathbf{k}} n_{m\mathbf{k}}$. It follows that \mathbf{J}_{osc} contributes a small correction to the conductivity. That is not to say that \mathbf{J}_{osc} itself is small, as both terms are of similar magnitude. However, phase terms in \mathbf{J}_{osc} do not cancel out as they do in \mathbf{J}_{reg} , so that the former produces fast oscillations whose lifetimes are too short to contribute much to the conductivity. We confirmed this in the specific case of graphene as will be discussed in subsection 3.4.1. Third and fourth order terms could also be computed using normal modes, as was done previously by Sun and Allen [185] for the Lennard-Jones triangular lattice. However, the multiple sums involved increase the computational complexity (and load) tremendously; we have verified that our total *harmonic* heat flux computations yield differences of at most a few percent with the *fully anharmonic* real-space formulation of the heat flux by Fan et al. [151]. More information on this matter is provided in Appendix I.

The form of eq. 3.5 naturally suggests a decomposition into normal modes, $\mathbf{J}_{\text{reg}} = \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{J}_{m\mathbf{k}}$. This can be substituted into eq. 3.1 (the x component of vectors/tensors is

implicitly used from this point on), yielding

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{t_{\max}} \sum_{mm'} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle J_{m\mathbf{k}}(0) J_{m'\mathbf{k}'}(t) \rangle dt \quad (3.8)$$

$$\equiv \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{t_{\max}} C(m, \mathbf{k}, t). \quad (3.9)$$

This is the central expression of our TDF of modal analysis. As first pointed out by Henry and Chen,[161] two kinds of terms are present in eq. 3.8: the diagonal/single-particle terms, adding up to give the diagonal conductivity

$$\kappa_d = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{t_{\max}} \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \langle J_{m\mathbf{k}}(0) (J_{m\mathbf{k}}(t) + J_{m(-\mathbf{k})}(t)) \rangle dt \quad (3.10)$$

$$\equiv \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{t_{\max}} C_d(m, \mathbf{k}, t), \quad (3.11)$$

(note that in our formalism $J_{m(-\mathbf{k})} = J_{m\mathbf{k}}^*$, leading to trivial correlations between the two modes), and the off-diagonal/collective terms yielding the collective conductivity

$$\kappa_c = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{t_{\max}} \sum_{(m,\mathbf{k})} \sum_{(m',\mathbf{k}') \neq (m,\pm\mathbf{k})} \langle J_{m'\mathbf{k}'}(0) J_{m\mathbf{k}}(t) \rangle dt \quad (3.12)$$

$$\equiv \sum_{(m,\mathbf{k})} \sum_{(m',\mathbf{k}') \neq (m,\pm\mathbf{k})} \int_0^{t_{\max}} C_c(m, \mathbf{k}, t), \quad (3.13)$$

expressed in terms of the diagonal and collective HFCFs, respectively. We use the shorthand notations $C = \sum_{(m,\mathbf{k})} C(m, \mathbf{k})$ and $\kappa = \sum_{(m,\mathbf{k})} \kappa(m, \mathbf{k})$, referring to a mode-specific quantity when its branch and wavevector are specified, but to the total quantity when they are not.

Diagonal terms are expected to contribute significantly to conductivity as they are a measure of the slow relaxation of the normal modes in this quasi-harmonic system. The off-diagonal, collective terms, for their part, are often assumed to be negligible, or nil, considering that the normal modes are orthogonal and oscillate at different frequencies. However, the central quantity in our analysis $\mathbf{J}_{m\mathbf{k}}(t)$ is not, like $Q_{m\mathbf{k}}(t)$ or $P_{m\mathbf{k}}(t)$, a quasi-periodic function. Furthermore, conservation of momentum in normal (non-umklapp) scattering processes causes currents observed before and after scattering to be positively correlated. Therefore, κ_c should become important in materials in which normal scattering is important, as graphene was demonstrated to be. [168, 166, 146] In contrast, FDF modal analysis assumes all scattering processes to degrade current equally. This is akin to the approximation $\kappa \approx \kappa_d$ which is a severe underestimation in graphene. Further, by comparison with results of BTE calculations published in the literature, we show below that, in general, neglecting the contribution of collective excitations produce errors of the same magnitude as the SMRTA. In Appendix I we demonstrate that our methodology produces results that are fully consistent with EMD results, with the added benefit of providing information on individual phonon

modes. Furthermore, we demonstrate through the use of NEMD simulations that our heat flux formalism is accurate and straightforward to use with any kind of many-body interaction potential, an immense advantage for the study of many materials.

3.2.2. Green's function method for the computation of normal modes

To compute the normal modes of the graphene lattice at finite temperature we use the Green's function approach as originally presented in ref. [145] and as implemented [165] in the LAMMPS package. [177] The basic idea behind the method is to compute a temperature-dependent effective harmonic interaction through

$$\langle q_{lsa} q_{l's'a'} \rangle = k_B T (\Phi_{lsa}^{l's'a'})_{\text{eff}}^{-1}, \quad (3.14)$$

which allows taking anharmonic effects into account when computing eigenvectors and eigenfrequencies. Corrections are minute around room temperature but amount to a general phonon softening of about 10% at 1200 K. The latter results are compared to the $T = 0$ K results obtained from the small displacement method in fig. 3.1.

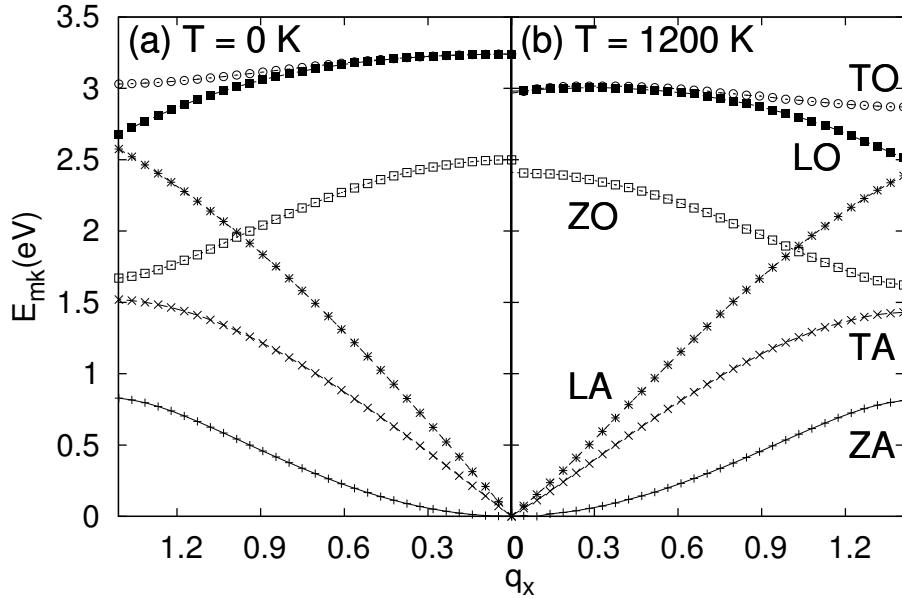


Figure 3.1. (a) Dispersion relations for single-layer graphene computed along the $\Gamma - M$ direction using the small displacement method ($T = 0$ K). (b) Corresponding results using the Green's function method at 1200 K.

3.2.3. Quantum corrections

MD simulations are classical by essence and thus cannot convey quantum statistical effects. This leads to issues linked to the overestimation of the heat flux fluctuations. It

is known that the variance of the modal fluctuations is proportional to the specific heat of the mode. Unfortunately, the specific heat obtained from classical simulations overestimates the quantum specific heat, especially for high-energy modes. This is an important problem for graphene in view of its high Debye temperature. Given that the variance of the heat flux is proportional to the specific heat, we may correct for this partly, and in a somewhat *ad hoc* manner, by scaling all terms of the form $J_{m'\mathbf{k}'}(0)J_{m\mathbf{k}}(t)$ by a “quantum correction factor” $\sqrt{c_{m'\mathbf{k}'}^q c_{m\mathbf{k}}^q / c_{m'\mathbf{k}'}^c c_{m\mathbf{k}}^c}$, where $c_{m\mathbf{k}}^q$ and $c_{m\mathbf{k}}^c$ are the specific heats obtained from basic statistical physics in the quantum and classical regimes, respectively. Similar corrections were not applied to the oscillatory terms given by eq. 3.6 as those contribute negligibly. However, the phonon scattering taking place in the simulations is still based on classical statistics. This tends to overestimate the scattering of high conductivity acoustic phonons by low conductivity optical modes and drive the conductivity down. There is no simple fix for this and it will likely lead to an underestimate of the actual conductivities.

3.3. COMPUTATIONAL DETAILS

To produce the phase-space trajectories necessary to carry out the normal mode analysis, we employ the LAMMPS MD package [177] together with the Tersoff potential with the parametrization developed by Lindsay et al. [167] specifically for the study of heat fluxes in graphene. The timestep was taken in the range of 0.5-2 fs with shorter values used for higher temperatures. A system of $133.8 \times 127.1 \text{ nm}^2$ (6324 atoms) was constructed and used to produce most of the results reported below. We checked for finite-size effects by carrying out test runs on system sizes ranging from 196 to 54000 atoms. The total conductivities obtained for the various systems are displayed in fig. 3.2 as a function of t_{max} , the upper bound used in the integral in eq. 3.1. As with previous studies, [148, 176, 151] we find that small systems overestimate the conductivity but that with increased size it eventually reaches a plateau. Figure 3.2 reveals that a system containing 6324 atoms is converged with respect to size (hence our choice), and enables the very long sampling times necessary to obtain accurate values for the very noisy collective conductivities $\kappa_c(m, \mathbf{k})$. In contrast, the long mean free paths of phonons in graphene is such that reaching convergence in NEMD simulations requires samples with lengths $\sim 100\mu\text{m}$ [142], making the use of EMD simulations quite advantageous in this regard, at the price however of very long sampling times. For each system, the statistical averages presented below were taken over at least 120 independent 5-ns runs for a total simulation time of at least 600 ns and in some cases as much as 7200 ns. Analysis of the heat flow were undertaken *a posteriori* with codes we developed. This makes it possible to use the simulations to also calculate $\langle q_{lsa} q_{l's'a'} \rangle$, which yields the normal modes and the HFCFs. Very precise dispersion relations are needed as the very low-energy modes have very high conductivities. Conductivity calculations are shown for the armchair direction as it is known to be mostly isotropic in graphene, which our calculations also confirm. As

seen in fig. 3.2, very slow relaxation of the heat carriers in graphene means that the use of a finite integration cutoff t_{\max} for the integral in eq. 3.1 will lead to an underestimate of the true conductivity, unless it is chosen to be very large, which is not always practical. Nevertheless, in many cases a clear power law can be identified in the long-term trend of the HFCF. When this is the case, we use this power law to extrapolate the HFCF to infinity, forgoing the use of a cutoff. For systems in which a sufficiently high t_{\max} could be reached, we verified that both methods produce the same results.

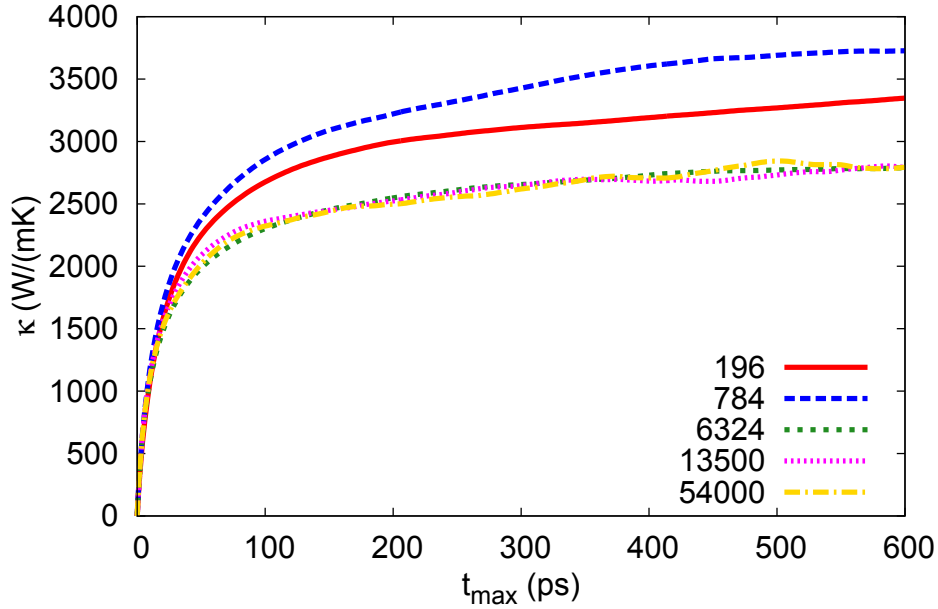


Figure 3.2. Heat conductivity obtained from eq. 3.1 (without quantum corrections) as a function of the upper bound t_{\max} used for the integral. Results are shown for systems containing 196 atoms (red line) and 784 atoms (blue line), which overestimate the conductivity significantly, and for 6324 atoms (green line), 13500 atoms (magenta line) and 54000 atoms (yellow line), which show similar trends.

3.4. RESULTS

3.4.1. Oscillatory terms

We start by showing that oscillatory terms are indeed negligible. The total and regular HFCFs for single-layer graphene at 300 K without quantum corrections are presented in fig. 3.3. The two functions show nearly identical behaviour at long times but very noticeable differences, brought about by the oscillatory terms, are present for shorter times. Those terms lead to an important instantaneous ($t = 0$) variance in the heat flux, followed by oscillations with decreasing amplitude. This reflects the oscillatory nature of terms $P_{m\mathbf{k}}Q_{m'\mathbf{k}}^*$ for which the time integrals are close to zero. The multitude of phases and frequencies found

in the sum quickly leads to a damping of the oscillations. In the end, the use of J_{reg} in eq. 3.1 yields a conductivity of 3977 W/mK (excluding quantum corrections) while oscillatory terms add a mere 21 W/mK, a negligible contribution as expected, which will thus be disregarded in further calculations.

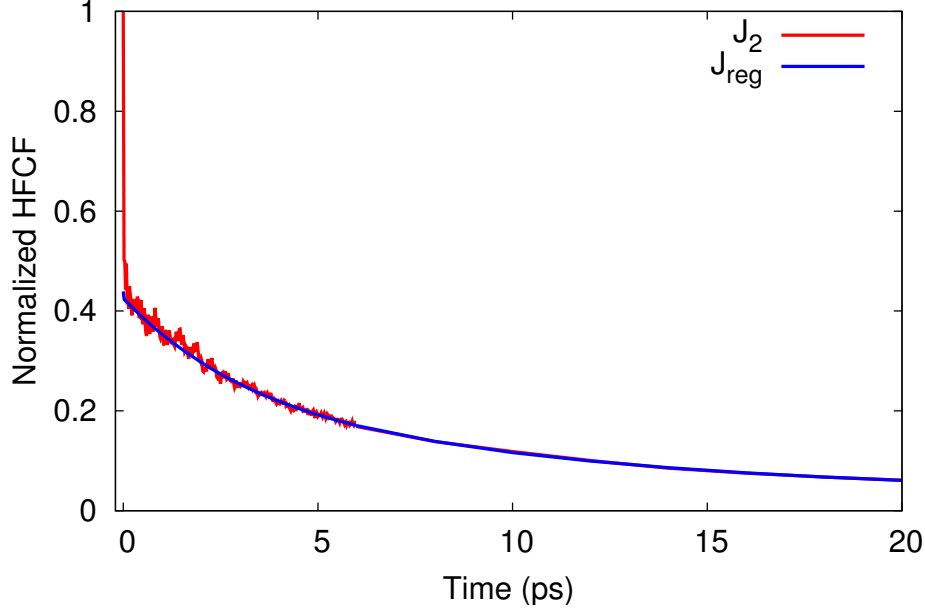


Figure 3.3. Heat flux correlation functions for total current J_2 (red curve), regular current J_{reg} (blue curve) in single-layer graphene at 300 K without quantum corrections. Differences are observed mainly for $t < 6$ ps, while long term trends for both curves are identical.

3.4.2. Collective excitations

We now turn to a comparison between diagonal and off-diagonal conductivities in order to assess the relative contributions of these two components. Figure 3.4 presents the regular, $C(t)$, diagonal, $C_d(t)$, and collective, $C_c(t)$, HFCFs for single-layer graphene at 300 K from our simulations, without (fig. 3.4a) and with (fig. 3.4b) quantum corrections. Results for the classical case (no quantum corrections) are similar to those we presented in ref. [156] although here the normal modes were computed with the Green's function method instead of the small displacement method used previously. We note that, as expected, $C(0) = C_d(0)$, which is warranted by the orthogonal nature of the modes. However, the decay of diagonal modes is faster than that of collective modes, which implies that, at long times, the correlations associated with collective modes dominate and, therefore, κ_c is larger than κ_d by a significant amount. The insets show our best long-time fits for the three functions. At that point $C(t) \sim C_c(t)$ and they both decay like $t^{-1.27}$ while $C_d(t) \sim t^{-3.50}$. The quantum case is entirely similar except that collective modes play an even stronger role. This comes from the

fact that collective excitations are mostly associated with low-frequency ZA modes for which the quantum and classical specific heats are almost identical, while diagonal excitations, associated with higher frequency TA or LA modes, are much more affected — the amplitude of the heat flux fluctuations is scaled down — by the quantum corrections. This is manifest in the long term power laws as the $C_c(t)$ trend remains unchanged while the decay of $C_d(t)$ is even faster in the quantum case ($t^{-3.60}$ vs. $t^{-3.50}$).

In the quantum approximation, the ratios of collective to single-mode conductivities for the four most important branches at 300 K are 8.27 (ZA), 1.78 (TA), 1.44 (LA), 2.44 (ZO), while the overall ratio is 4.77. Lindsay et al. [168] and Fugallo et al. [153] reported BTE calculations for this system employing both a full-solution approach and the SMRTA approach. The former group obtained, for a sample size of 10 μm , ratios $\kappa_{\text{full}}/\kappa_{\text{SMRTA}}$ of 8.5 (ZA), 3.2 (TA) and 2.3 (LA), while the later group found, for the total thermal conductivity, a ratio $\kappa_{\text{full}}/\kappa_{\text{SMRTA}}$ of 8.6. This demonstrates that neglecting collective excitations yields error similar to those from the SMRTA.

3.4.3. Modal conductivities

Taking advantage of our modal analysis, it is instructive to construct maps of the conductivity associated with each mode. Here, we use a rectangular representation of the Brillouin zone instead of the usual hexagonal representation; the connection between the two is shown in fig. 3.5. The four quadrants of the hexagon are related by symmetry; while only one is needed to represent the complete conductivity map, we show two in a rectangular representation for convenience. By way of illustration, fig. 3.6 shows maps of the diagonal HFCE $C_d(m, \mathbf{k})$ for each of the six phonon branches. This representation makes it easy to visualize which modes are important for conduction. In general, these regions coincide with regions where the group velocity is high, as expected from the $v_{m\mathbf{k}}^2$ term in the expression for κ ,

$$\kappa = \frac{1}{V} \sum_{m\mathbf{k}} c_{m\mathbf{k}} v_{m\mathbf{k}}^2 \tau_{m\mathbf{k}}, \quad (3.15)$$

but the conductivity maps are also skewed towards lower-frequency modes where the specific heat $c_{m\mathbf{k}}$ and relaxation times $\tau_{m\mathbf{k}}$ are larger. To illustrate this, and focussing on the ZA branch, we observe a broad pocket of high-conductivity modes at intermediate k_x values and close to the K -point where velocities are high. The group velocities in the ZO branch, now, are nearly the additive inverse of those in the ZA branch, therefore $v_{m\mathbf{k}}^2$ should be almost the same and, on the basis of this feature alone, one would expect the picture to be similar to that for the ZA branch. However, in this case the conductivity peaks at the K -point, which is also the minimum of the branch (the minimum of the ZA branch is, of course, at the Γ -point). The TA branch displays conductivities which are very strongly peaked close to the Γ -point (lower left/top right region of the figure), although velocities are high everywhere

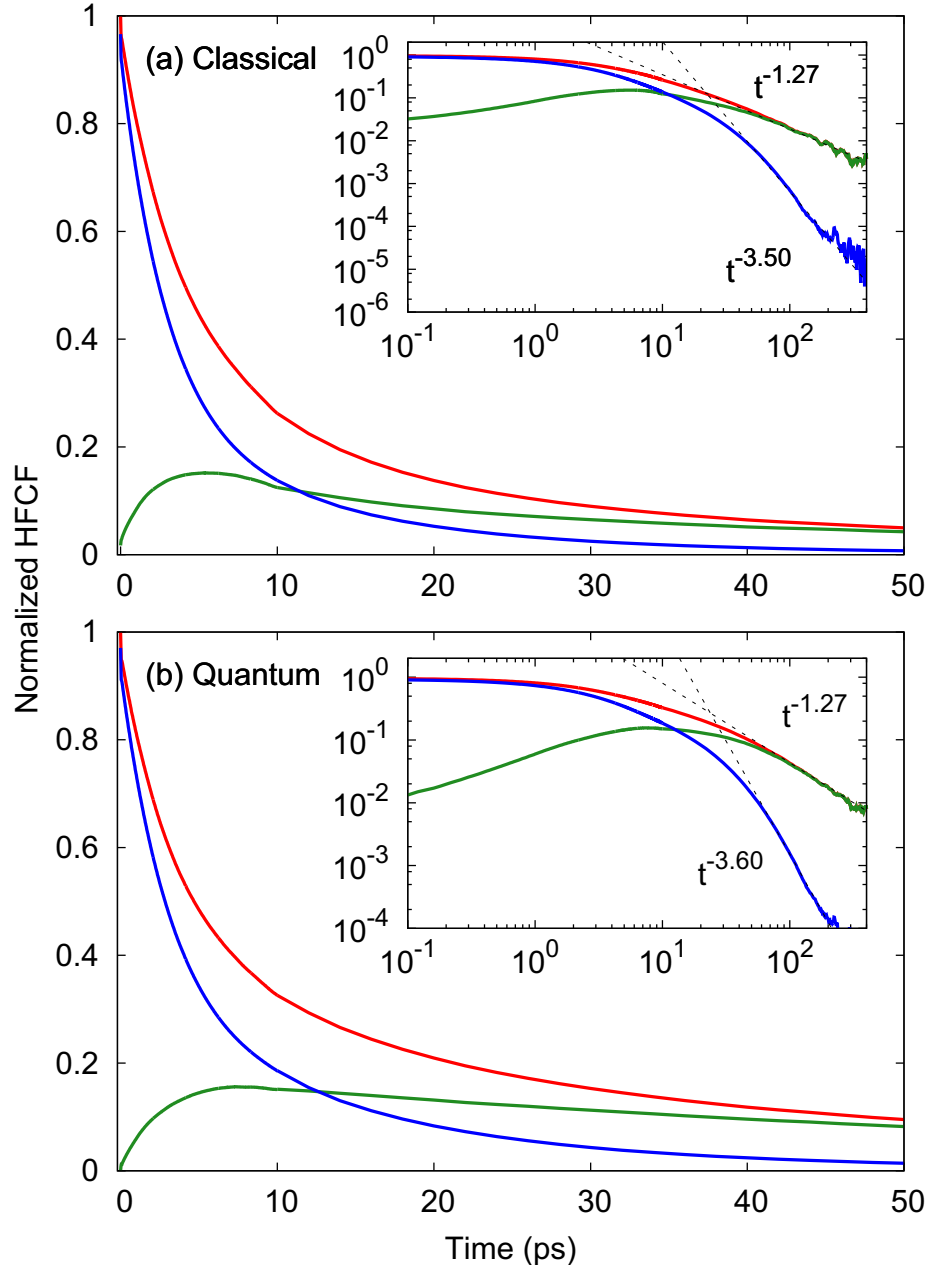


Figure 3.4. Heat flux correlation functions for regular terms $C(t)$ (red curve), diagonal terms $C_d(t)$ (blue curve), collective terms $C_c(t)$ (green curve) in single-layer graphene at 300 K (a) without quantum correction and (b) with quantum corrections. The insets show the same data in log-log form to emphasize long-term trends.

along the $\Gamma - K$ line. Conductivities are also strongly peaked about Γ for the LA modes even if velocities remain fairly large along the $\Gamma - M$ direction. Because of their small bandwidth and high mean frequencies, the conductivity maps of the TO and LO branches, finally, display very small values which overlap very well with maps of the group velocities.

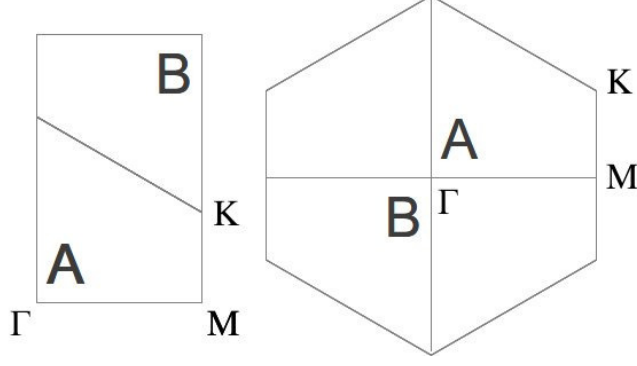


Figure 3.5. Correspondance between the representation of the first Brillouin zone used in this article and the usual hexagonal representation.

In fig. 3.7 maps of the *total* HFCF $C(m, \mathbf{k})$ are presented. The results are in many ways similar to those for the diagonal HFCF (Fig 3.6), but there are significant differences. Indeed, the conductivities for the ZA modes are larger everywhere in the Brillouin zone (note the very different scales used in Figs. 3.6 and 3.7); and most importantly, the increase is particularly significant near the Γ -point. Therefore we conclude that, contrary to what would be expected from a simple analysis based on group velocities and the Grüneisen parameter,[164, 174] not only is the ZA branch displaying a much larger conductivity than the other branches but, in fact, its lower velocity modes are excellent conduction channels. The ZO branch also displays a significant increase of its per-mode conductivity even though, in contrast, the relative contributions of the modes remains about the same. For the TA branch a small increase in the peak conductivity is also seen and higher-frequency modes become more important. Interestingly, a small region is observed where modes have negative conductivities. A similar effect was reported by Singh et al. [183] on the basis of BTE calculations. This is also observed for the LA branch. The TO and LO branches, finally, remain poor conductors, which means that the higher noise level in $C(m, \mathbf{k})$ drowns most of the (insignificant) features.

3.4.4. Temperature effects

The numerical values for the heat conductivity depend on the details of the model used for the MD simulations, in particular the interaction potential. For this reason, it is interesting to examine trends with respect to some external parameters, as these tend to minimize the effect of systematic, model-dependent “errors” in the calculations. One important external parameter that enters naturally in MD simulations is temperature, which is readily controlled in experiments. Figure 3.8 presents our results for the total and diagonal conductivities as a function of temperature. As we demonstrated in ref. [156], the total conductivity κ is much higher than the diagonal conductivity κ_d at 300 K, revealing the dominant role played by collective excitations. Fig. 3.8 shows that this holds true at high temperature as

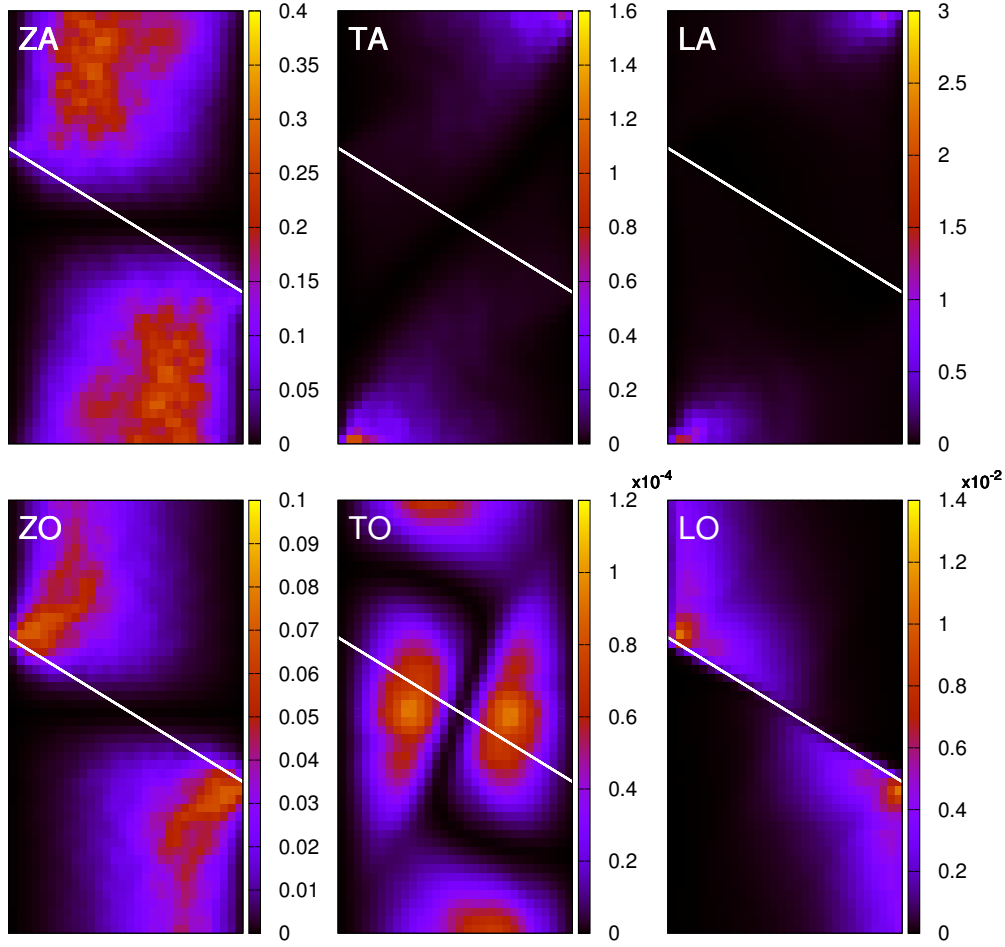


Figure 3.6. Diagonal modal conductivities $C_d(m, \mathbf{k})$ for all branches of the dispersion relation of single-layer graphene at 300 K. Color scales are indicated on the right of each map. All data are in units of W/mK.

well, even though the ratio κ/κ_d declines from 4.8 at 300 K to about 3 at 1200 K. Considering the high Debye temperature of graphene, the total conductivities for the classical and the quantum approximations show surprisingly small differences even at room temperature, the correction amounting to a 29% reduction at 300 K and only 4% at 1200 K. For comparison, Wei et al. [191] found that similar corrections decrease the classical results by 58% at room temperature. Our result is a consequence of the large contribution of low-frequency ZA modes, as shown below, which dominate conductivity and are affected only slightly by quantum corrections, even at room temperature. For κ_d , for which higher frequency modes play a much more important role, the classical conductivity is reduced by 48% by quantum corrections. The total (quantum) conductivity is well represented by the power law $T^{-1.4}$ while good agreement is obtained for the diagonal conductivity with $T^{-0.9}$.

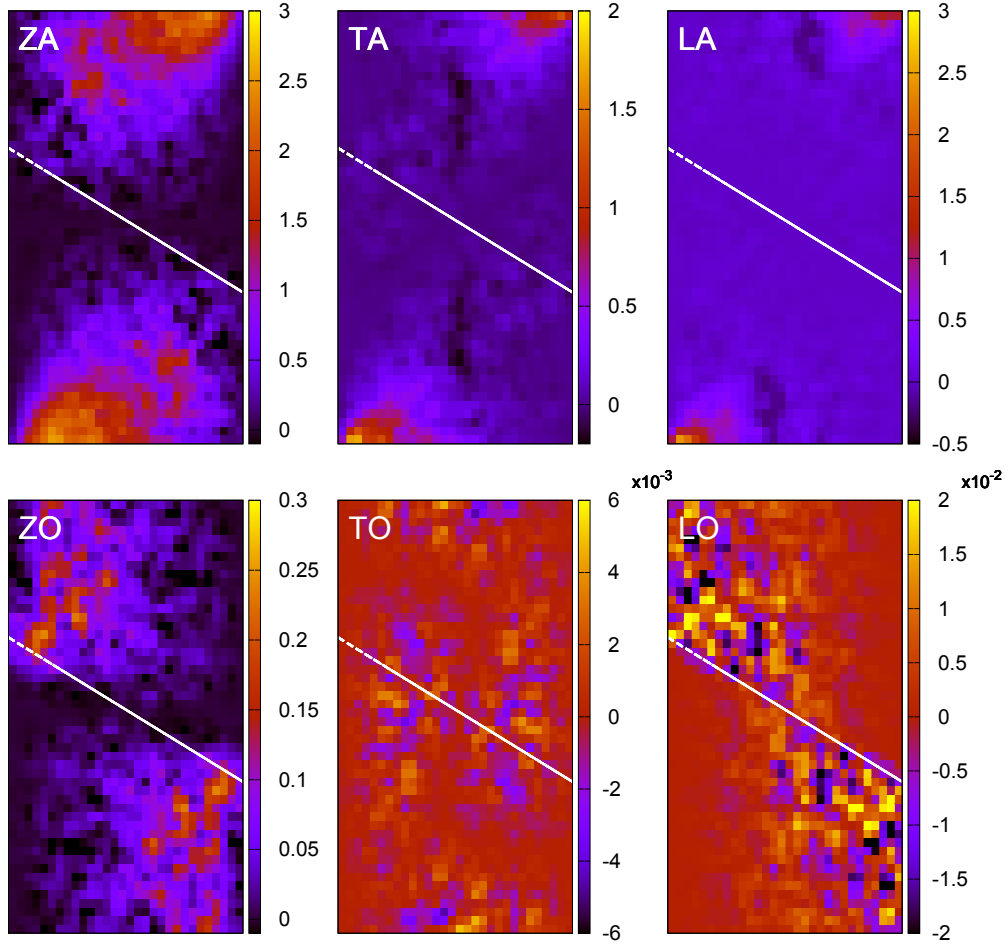


Figure 3.7. Total modal conductivities $C(m, \mathbf{k})$ for all branches of the dispersion relation of single-layer graphene at 300 K. Color scales are indicated on the right of each map. All data are in units of W/mK.

As fig. 3.8 demonstrates, the agreement of the calculated total conductivity with experimental measurements is excellent, but in part fortuitous as two sources of error compensate to some extent, to a degree which is very difficult to quantify. First, quantum effects lead to reduced scattering which our simple quantum corrections cannot take into account; it is therefore expected that our estimate of the conductivity for pristine, bulk, isotopically pure graphene is on the low side. Incidentally, this might explain why we obtain lower conductivities than those from the BTE by Lindsay et al. [168] (≈ 3435 W/mK) or Singh et al. [183] (3260 W/mK) despite their use of the same interaction potential. It is also possible that their use of only first order scattering produces an overestimate. Returning to the comparison with experiment, the second important consideration is the fact that real-life samples are finite, isotopically disordered, and possibly contain other defects which impede conductivity and which are not included in our calculations. Therefore, we expect experiments to

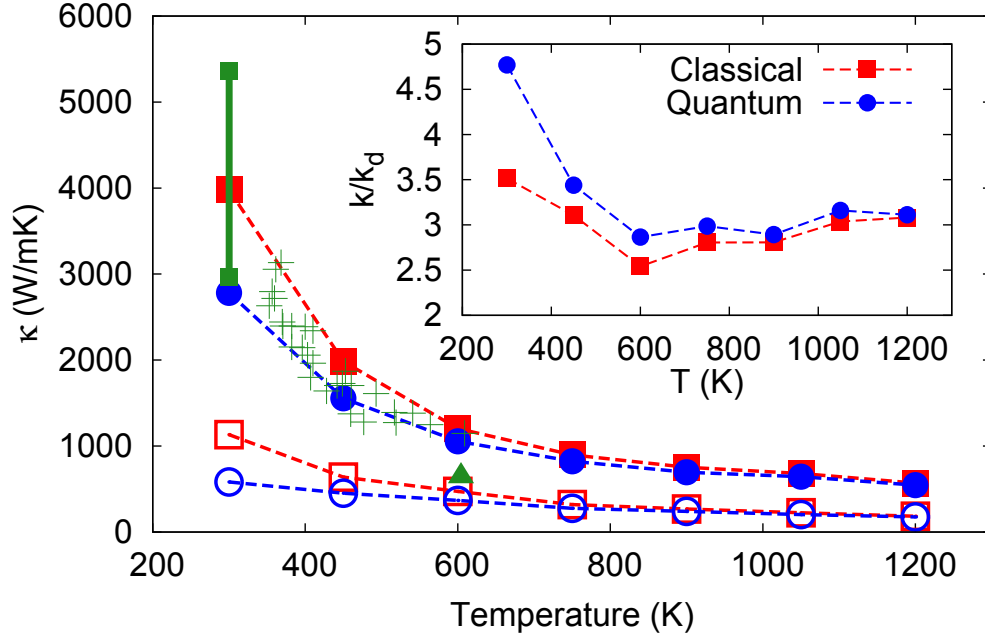


Figure 3.8. Heat conductivity as a function of temperature for single-layer graphene. Full symbols correspond to the total conductivity κ while open symbols correspond to the diagonal conductivity κ_d ; red squares show the classical approximation while blue circles are the results including the quantum correction. Also shown (green symbols) are experimental results: the vertical line at 300 K is the range obtained by Balandin et al. [140], the crosses are from Chen et al., [149] and the triangle is from Faugeras et al. [152] The inset shows the ratio κ/κ_d .

produce lower conductivities than those we obtain for ideal graphene. We can also compare our (uncorrected) result (3998 W/mK) with the one recently reported by Fan et al. [151] ($\kappa = 2700 \pm 80$ W/mK). Although these authors did not employ normal mode analysis, their methodology (heat flux formulation, interaction potential) should be equivalent to ours and, therefore, the disagreement is a bit surprising. However, as attested by fig. 3.2, their use of an integration cutoff t_{\max} , instead of extrapolating the HFCF like we did, will lead to a significantly smaller conductivity.

It is interesting to examine the relative contributions of the phonon branches, which have been the object of much debate as discussed in the introduction. The conductivities of the various branches as a function of temperature are presented in fig. 3.9; note that κ_{ZA} has been scaled down by a factor of 10 to enable presentation of all curves on the same figure. The TO and LO branches are not presented because their contributions are very small — less than the uncertainties associated with the other curves. From this data, the dominant nature of ZA modes — which are ~ 10 times more important than any other branch at 300 K and ~ 5 times more important at high temperatures — is evident. The dependence on temperature

of the different branches vary somewhat. The ZA branch shows a power law decline, with a fitted exponent of -1.6 , i.e., slightly faster than that of the total conductivity (-1.4), while other branches show a slower relative decline. The maximum in the ZO branch comes from its higher frequencies and the effect of quantum statistics on the specific heat. These results agree well with BTE calculations using the same potential [168, 183] as to the predominance of ZA modes and the relative contributions of TA and LA modes. However, these studies found significantly weaker conductivities for the ZO branch at room temperature. Previous modal analyses of MD simulations [179, 180, 148, 191] however painted a different picture: the three acoustic branches in general have similar conductivities with the ZO contributing significantly less. As discussed in the Introduction, these erroneous results are a consequence of the shortcomings of the FDF of modal analysis.

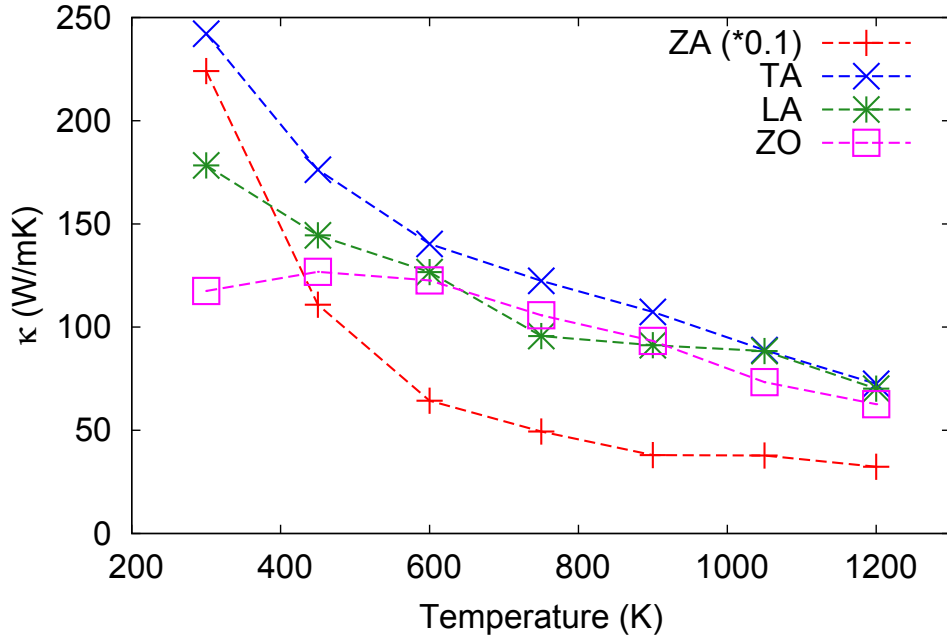


Figure 3.9. Heat conductivity associated with each phonon branch (quantum corrections included) as a function of temperature: $\kappa_{ZA}/10$ (red line; data is divided by ten to allow comparison with other curves), κ_{TA} (blue line), κ_{LA} (green line), κ_{ZO} (magenta line).

3.4.5. Strain effects

To gain better insight into the general features of heat transport in graphene, we also examined, using the same methodology, the situation for strained graphene. This is both relevant and important as it is difficult, in a real experimental setting, to ensure that samples are stress free. Further, previous studies suggest that strain brings about important qualitative changes in the properties of the material, in particular leads to the linearization of the otherwise quadratic ZA branch along the strained direction close to the Γ

point. [143, 171, 176, 170, 153] However, the effect of this linearization has lead to various conclusions. Bonini et al., [143], using the relaxation time approximation to the BTE together with *ab initio* calculations, obtained a divergent conductivity for the ZA branch, for any amount of strain. Pereira and Donadio [176], on the basis of EMD simulations, also found logarithmically diverging conductivities for a 1% isotropic strain, and likewise for a $\geq 2\%$ longitudinal strain. On the other hand, for large uniaxial strains (8-23%), Ma et al. [171] found, also using the relaxation time approximation to the BTE and *ab initio* interatomic forces constants (IFCs), a decrease of the conductivity. Lindsay et al., [170] also on the basis of *ab initio* IFCs, solved the linearized Boltzmann equation and found a small decrease in the conductivity for small ($\leq 1\%$) isotropic strain and samples of length 50 μm or less. Similar calculations by Fugallo et al. [153] yield a small effect (a few percents) that can either be positive or negative, depending on the size of the sample and the amount of strain.

Here, using a model similar to that above (same number of atoms, sampling time and interatomic potential), we examine the case of a moderate (4%) strain either along the heat flow direction (ϵ_x), perpendicular to it (ϵ_y), or isotropic. The HFCFs for the longitudinal and transverse strains are shown in fig. 3.10; the results for an isotropic strain are similar to those for a longitudinal strain and are therefore not shown. Our calculations generally agree with those of Pereira and Donadio [176], even though our EMD simulation methodology is slightly different from theirs and we include quantum corrections. For longitudinal and isotropic strains, the long-term trend for the total HFCFs is $\sim t^{-1}$, which implies a logarithmic divergence. In these cases, we also find $C(t)$ to be larger than in absence of strain for all values of t , which means a larger conductance even for short samples. It is interesting to note that both κ and κ_d diverge with the same power law even though the ratio $C(t)/C_d(t)$ remains approximately constant at ~ 3 for the longest times probed. Our modal analysis confirms Pereira and Donadio's finding that this divergence is caused by ZA modes close to the Γ point, as evidenced by fig. 3.11. The other branches behave much the same as in the unstrained case except for a small increase in each case.

Concerning transverse strain, regular conductivity is observed although, in contrast to the unstrained case, the regular and diagonal HFCFs follow the same tendency at long times, corresponding to a faster decay for the regular terms and a slower one for the diagonal terms. This leads to $\kappa = 1854 \text{ W/mK}$ — a more significant decrease than found by previous authors — and $\kappa_d = 766 \text{ W/mK}$. Conductivity maps for the ZA branch, presented in fig. 3.11, show that, in contrast to the unstrained case, high conductivity modes are mostly confined close to the Γ point, with similar patterns for both single-mode and collective excitations.

To summarize this section, our results show that strain can have an important impact on conductivity and that, in particular for large samples, it would be possible to tune the conductivity of single-layer graphene by adjusting the strain, e.g. via mechanical means. We

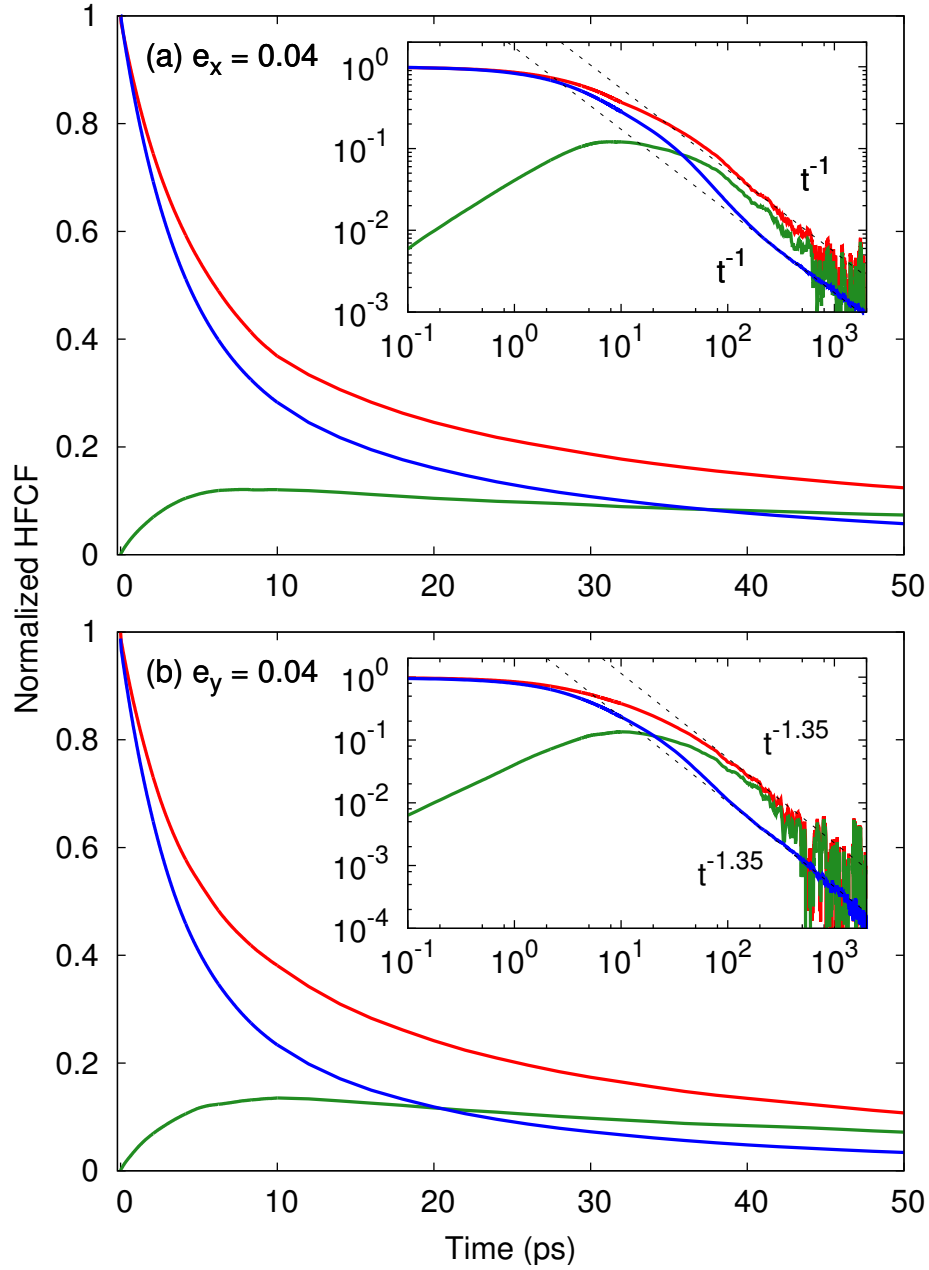


Figure 3.10. Heat flux correlation functions for regular terms $C(t)$ (red curve), diagonal terms $C_d(t)$ (blue curve) and collective terms $C_c(t)$ (green curve) in single-layer graphene at 300 K under a 4% strain applied in the (a) longitudinal and (b) transverse direction. The insets show the data in log-log form to emphasize the long-term behaviour, as indicated.

also conclude that applying a strain on the model, which linearizes the ZA branch, leads to similar long-time trends for $C(t)$ and $C_d(t)$. In the case of longitudinal strain, this implies anomalous conductivity because of the greatly increased group velocity of the ZA modes, but in the case of transverse strain, this means a decrease of the relaxation time of the

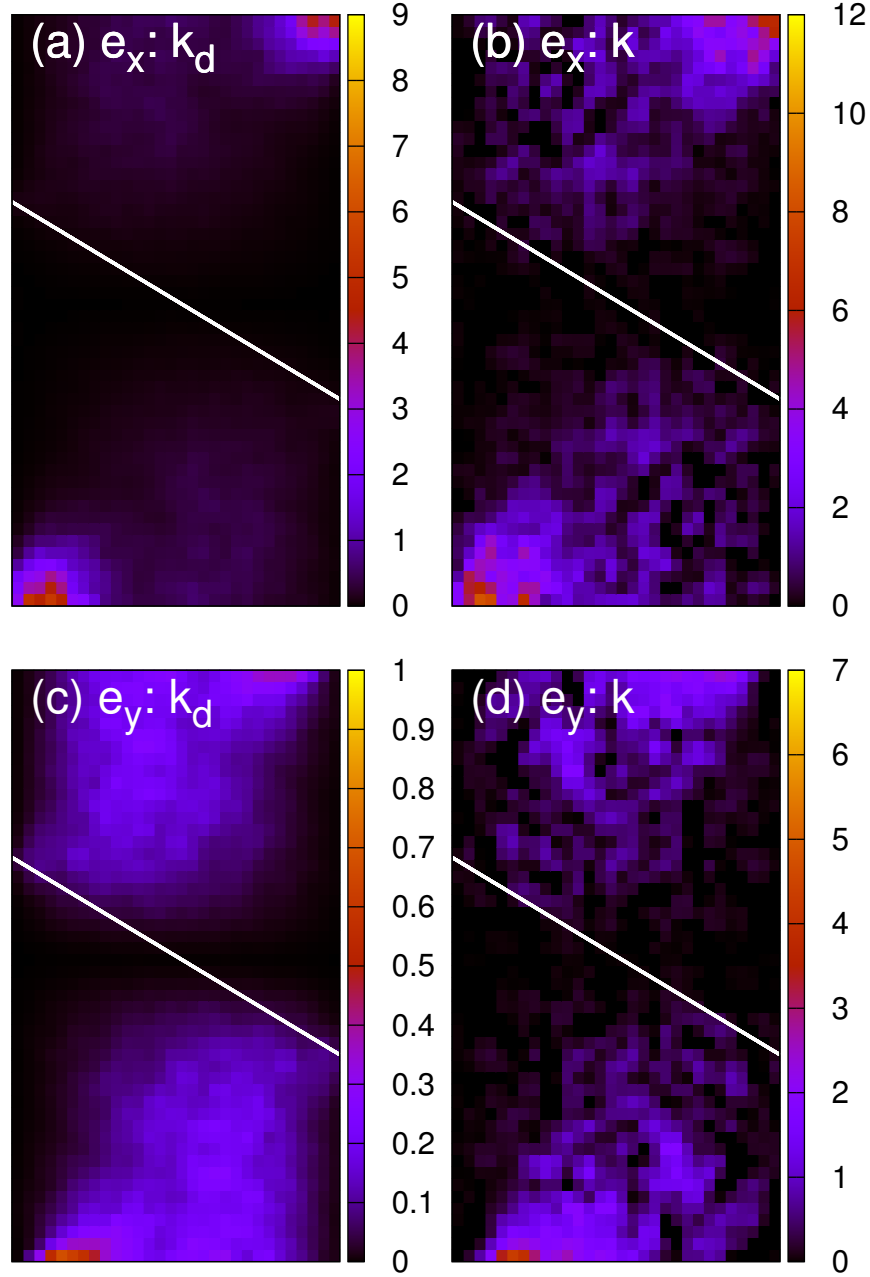


Figure 3.11. Modal conductivities for the ZA branch in strained graphene at 300 K: (a) diagonal κ_d and (b) total κ conductivities for 4% longitudinal strain; (c) diagonal κ_d and (d) total κ conductivities for 4% transverse strain. All data are in units of W/mK; note the different scales for the various figures and especially the large difference between (a) and (c).

ZA modes and, overall, a lower heat conductivity. Unfortunately, although our results are unambiguous, they do not allow to determine why EMD simulations are at odds with BTE computations. We may speculate that subtle methodological considerations lead to an error

in one or the other. Further studies, most likely employing a different methodology, will be needed to resolve this issue.

3.4.6. Heat conductivity in related materials

Our previous investigation of heat flow in graphene [156] has established that collective excitations are mostly important for ZA modes, while earlier studies demonstrated their importance in one-dimensional materials [161, 155]. It is also known that symmetry imposes selection rules (SR) which prohibit scattering processes that involve an odd number of ZA and ZO modes. [168] One might wonder then, if these SR can lead the out-of-plane degrees of freedom to behave as a one-dimensional system, leading to strong collective excitations or if, rather, it is the quadratic nature of the ZA branch which is the main reason. Here, we show that, although the SR leads to a slow relaxation and therefore a high conductivity for the ZA modes, and graphene in general, it is in fact the quadratic dispersion of the ZA branch which leads to collective effects. To establish this, we compare our results for graphene with those for related systems. The conductivity, as well as the ratios κ/κ_d and κ_{ZA}/κ for the systems we consider here, are reported in Table 3. I. To give proper context, we start by revisiting some previous results. First, we have seen that in suspended graphene (line (a) in Table 3. I), for which the ZA branch is quadratic and the SR are fully operational, conductivity is high, and so are the κ/κ_d and κ_{ZA}/κ ratios. Second, in the case of strained graphene (lines (b) and (c)), where symmetry still imposes the SR but where the branches are no longer fully quadratic, we found lowered κ/κ_d ratios, but the conductivity and κ_{ZA}/κ ratios increase or decrease, depending on the direction of the strain with regards to the heat flow. Also, in ref. [156], we presented results for a fictitious graphene system where out-of-plane degrees of freedom are frozen (line (d)); the quantum corrected results for conductivity yields a low κ/κ_d ratio, and the conductivity per degree of freedom is much less than in normal 3D graphene. This confirms that ZA and ZO modes are inherent to the existence of strong collective modes and high conductivity.

We now turn to the case of in-plane conductivity in graphite. In comparison to graphene, the inter-plane coupling has three main effects: first, it lifts the SR which forbids scattering processes involving odd numbers of ZA and ZO phonons; second, it splits each of the acoustic branches into an acoustic and a quasiacoustic branch, as can be seen fig. 3.12; and third, it engages a linearization of the ZA branch close to the Γ point. However, the weak inter-plane coupling leads to weak effects; in particular, processes that are forbidden in graphene have very low scattering frequencies, and the linearization is so small that it is hardly observable in fig. 3.12a.

To model graphite, we stacked ten individual graphene planes (containing each 6324 atoms interacting through the optimized Tersoff potential [168]) in the *ABAB* configuration; the interactions between the planes are described by a Lennard-Jones potential with

Material	κ (W/mK)	κ/κ_d	κ_{ZA}/κ
(a) Graphene	2782	4.77	81%
(b) Graphene ($\epsilon_x = 0.04$)	log. div.	~ 3	$\sim 100\%$
(c) Graphene ($\epsilon_y = 0.04$)	1854	2.42	66%
(d) Graphene (2D)	1150	1.17	0%
(e) Graphite	1369	2.86	33% (28%)
(f) Graphite (str. coupl.)	911	1.36	20% (9%)
(g) Diamond	585	1.11	N/A

Table 3. I. Total heat conductivity, ratio κ/κ_d , and ratio κ_{ZA}/κ for (a) suspended single-layer graphene, (b) graphene strained in the longitudinal (ϵ_x) direction, (c) graphene strained in the transverse (ϵ_y) direction, (d) graphene with frozen out-of-plane displacements, (e) graphite, (f) graphite in which inter-plane coupling is artificially enhanced tenfold, and (g) diamond. For graphite, the contribution of the quasiacoustic branch $\kappa_{ZO'}/\kappa$ is given in parentheses next to κ_{ZA}/κ . All calculations were carried out at 300 K and quantum corrections are included.

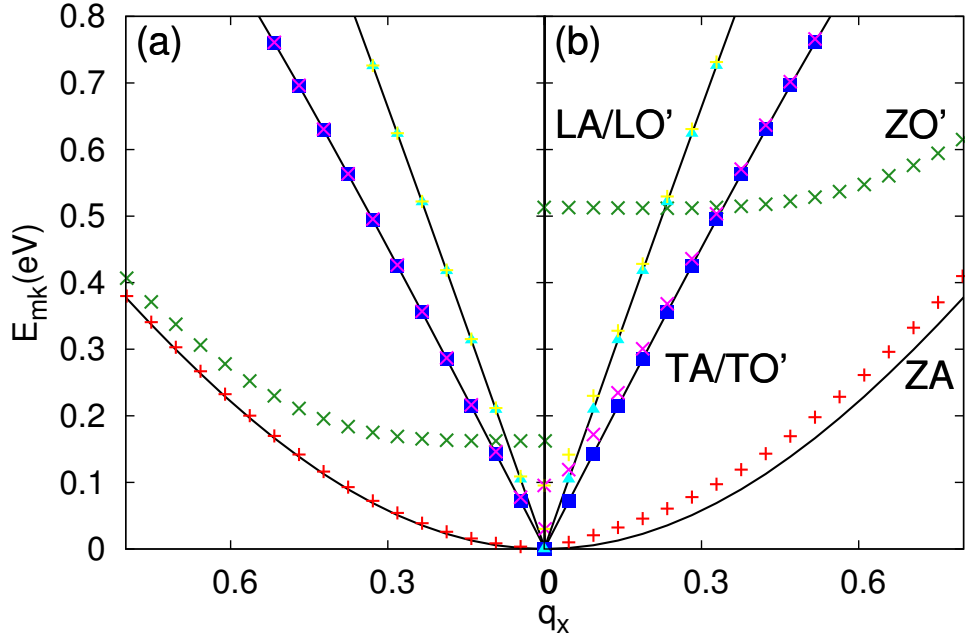


Figure 3.12. Dispersion relations computed along the $\Gamma - M$ direction close to the Γ point for (a) graphite with the interaction parameters of Girifalco et al. [157] and (b) a model with tenfold increased inter-plane coupling strength. Continuous lines show the dispersion relations of graphene. The ZA branches (red crosses) show a slight linearization close to Γ , the ZO' branches (green crosses) shows a significant shift, while the split of the transverse (squares) and longitudinal (circles) branches is small in both cases.

parameters from Girifalco et al. [157] This model is somewhat crude but has the advantage of being efficient to simulate and easy to modify. For this system, we obtain a classical thermal

conductivity of 2414 W/mK, which drops to 1369 W/mK when including quantum corrections; this falls short of the accepted experimental value of 2000 W/mK [162] and of the BTE results of Lindsay et al. [169] or of Fugallo et al. [153] (both ~ 2275 W/mK). However, the ratio $(\kappa_{\text{ZA}} + \kappa_{\text{ZO}})/\kappa \sim 61\%$ agrees very well with the $L \rightarrow \infty$ limit reported in ref. [169]. We find that the contribution of the acoustic (33%) and quasi-acoustic (28%) flexural branches are similar. For transverse and longitudinal modes, the differences are even less. If we take the combined contributions of each pair of splitted branches, the results are about the same as in graphene, except for a significant reduction in the contribution of ZA+ZO' coming from inter-plane scattering of collective excitations. Contrasting the decreased conductivity of the ZA branch in this case with the dramatic increase observed for graphene with longitudinal or isotropic strain, one must conclude that the effect of the linearization of the dispersion relation must be counterbalanced somehow. The most likely cause, as proposed previously by Lindsay et al. [169], is the lifting of the SR associated with inter-plane interactions.

Figure 3.13a presents the HFCFs for this system. Evidently, the portrait is similar to that for graphene, with $C_d(t)$ again showing a much faster decay than $C(t)$. The κ/κ_d ratio ($=2.86$) remains high, although increased scattering of the ZA and ZO' modes, reduce it significantly below that of graphene. We note that, again, the ratio κ/κ_d here is similar to the $\kappa_{\text{full}}/\kappa_{\text{SMRTA}}$ ($=3.5$) obtained for BTE solutions in ref. [153].

The inter-plane interaction in graphite is very weak, and this is why it retains the heat conduction character of its two-dimensional “parent” (graphene) instead of having that of a typical three-dimensional material (similar contributions from all acoustic branches, small contributions from collective excitations). To assess this point more precisely, we have carried out corresponding simulations for a strongly-coupled graphite model where the inter-plane interaction parameter is enhanced by a factor of 10. This amplifies the three effects mentioned above. Thus, as can be seen in fig. 3.12b, the minima of the quasiaoustic branches now are higher and a significant part of the ZA branch now is linear. The HFCFs for this model are presented in fig. 3.13(b); we see that the collective excitations are initially important but suddenly decay around 75 ps so that only single-particle excitations remain. Thus, the κ/κ_d ratio is only 1.36. We observed similar behavior previously in one-dimensional models [155] and found that, at high enough energy or on long enough timescales, any momentum-conserving model eventually displays such a transition. It is possible that a similar behaviour exists in regular graphite — the data in fig. 3.13a hints in this direction, although a true confirmation would probably require to increase the simulation time by an order of magnitude — or even in graphene but is not observable in our calculations for the timescales we are able to probe. From a quantitative standpoint, the total thermal conductivity is reduced to 911 W/mK (cf. Table 3. I), with the ZA and ZO' branches accounting for nearly all of the decrease, most other modes, in contrast, becoming better heat flow channels. Globally, the increased rigidity of the material associated with increased

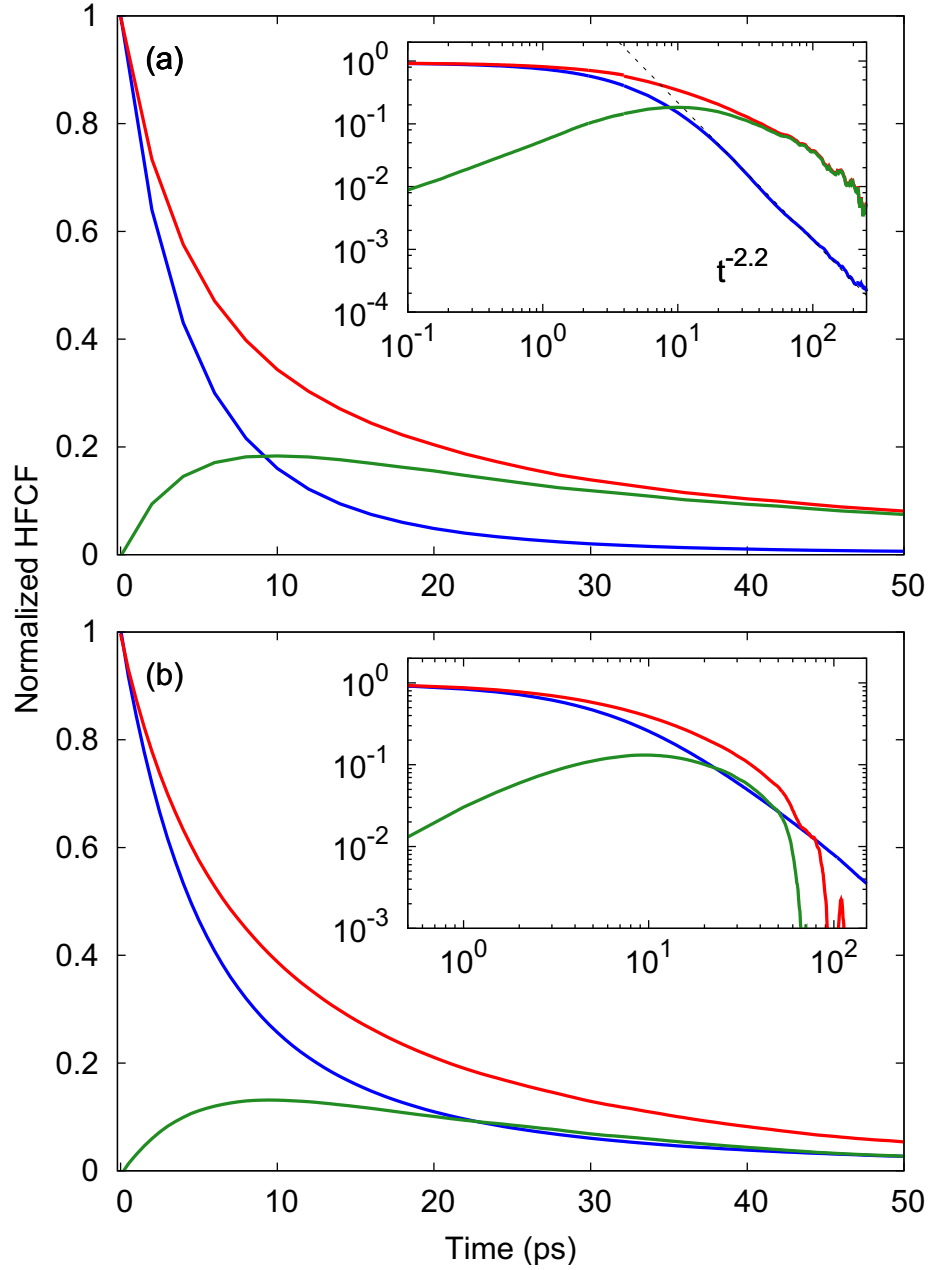


Figure 3.13. Heat flux correlation functions for regular terms $C(t)$ (red curve), diagonal terms $C_d(t)$ (blue curve), collective terms $C_c(t)$ (green curve) in graphite for in-plane heat flow at 300 K. (a) Original inter-plane interaction parameters of Girifalco et al. [157] and (b) model with tenfold increased inter-plane coupling strength. The insets show the data in log-log form to emphasize the long-term behaviour. In (a), fast decay is observed for $C_d(t)$ ($\sim t^{-2.2}$) while we could not identify a true power law for $C(t)$. In (b), we observe that $C(t)$ converges toward $C_d(t)$ at ~ 75 ps. The dip observed at later times is most likely the result of statistical noise.

coupling is more than balanced by the increase of out-of-plane phonon scattering, and this scattering brings the properties of this material more in line with what is expected of three-dimensional crystalline heat conductors.

Finally, to complete the picture, we turn to diamond, which has only linear acoustic branches. In this case we considered a supercell containing $9 \times 9 \times 9$ cells (5832 atoms) with interactions from the Tersoff potential in its original parametrization; [186] the total simulation time was 240 ns. Figure 3.14 presents the total $C(t)$, diagonal $C_d(t)$ and collective $C_c(t)$ HFCFs. In this case, it is clear that $C(t)$ and $C_d(t)$ have very similar behaviours and, therefore, collective excitations are a minor correction to the conductivity. The same is expected to be true for most three-dimensional material with linear acoustic branches in the high-temperature regime. Nevertheless, if the presence of strong collective excitations is indeed a signature of second sound, they should be observable in any material in which normal scattering is much stronger than umklapp scattering. Without quantum corrections we obtain a conductivity of 1479 W/mK. This is thus lower than the result of Fan et al. [151] (1950 ± 40 W/mK), which might be a finite size effect: indeed, if we use a $5 \times 5 \times 5$ as an et al. [151], we have a better agreement with $\kappa = 1854$ W/mK. However, diamond has a very high Debye temperature (~ 2000 K [187]) and quantum corrections are important — they reduce our thermal conductivity to 585 W/mK. This is much lower than that obtained from BTE calculations by Ward et al. [188] (2966 W/mK), but their results also indicate that quantum statistics are fundamental to the high conductivity of diamond: indeed, because the optical modes are frozen, the available scattering phase space for acoustic phonons is greatly reduced. In this case, comparison between a full solution to the BTE shows a 50% conductivity increase over the SMRTA result, while we find that only 11% of the heat flow is brought about by collective excitations. Obviously, MD simulations have a difficult time capturing heat flow dynamics in this material; however, these calculations still provide strong evidence that collective excitations are much less crucial in bulk three-dimensional materials than in two-dimensional materials.

3.5. SUMMARY AND CONCLUSION

We have presented the results of extensive MD simulations of heat conductivity in graphene and related materials which we analyzed within the framework of a time-domain normal mode formalism. We showed that, contrary to a frequency-domain normal mode analysis, our approach fully takes into account all (lattice) contributions to the heat conductivity, making it formally equivalent to other EMD simulations, with the added benefit of offering a phonon-level description of the phenomenon. We also used NEMD simulations to demonstrate the full correctness of our formulas for the heat flux functions. In addition, because it is based on effective pairwise interactions, our method can be transposed to other potentials, making it applicable to any material in the quasi-harmonic limit.

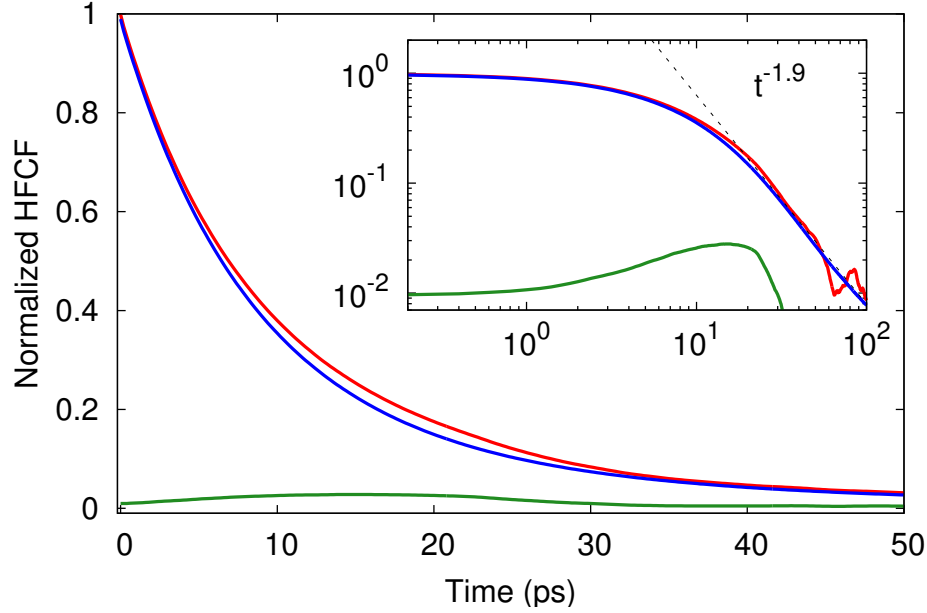


Figure 3.14. Heat flux correlation functions for regular terms $C(t)$ (red curve), diagonal terms $C_d(t)$ (blue curve), collective terms $C_c(t)$ (green curve) in diamond at 300 K. The inset shows the same data in log-log form to emphasize the long-term trend. Regular and diagonal correlation functions are similar at all times and have the same $t^{-1.9}$ long-time behaviour.

Following our previous findings that collective excitations dominate heat conduction in graphene,[156] we showed that this effect is relatively robust. Comparison with experiments and BTE calculations show good agreement as far as the temperature dependence is concerned. Furthermore, we showed that the ZA branch is the most important heat conduction channel in graphene and graphite in all the situations we examined — high temperature, intermediate strain, large inter-plane coupling in graphite — and that collective excitations remain important as long as the quadratic nature of the ZA branch is preserved. Indeed, we found the magnitude of collective excitations to be very low in materials in which no such branch is present (graphene with frozen out-of-plane motion, diamond) and somewhat reduced in materials where the ZA branch is linearized (strained graphene, graphite). Nevertheless, the TA, LA and ZO branches are all found to contribute significantly to heat conduction, especially at high temperatures, while the TO and LO modes are, in general, negligible. For ZA modes, the single-particle conductivity is dominated by intermediate-frequency (intermediate-velocity) modes while low-frequency (low-velocity) modes dominate when collective excitations are considered. In the case of the TA and LA branches, most of the heat flux is carried by long-wavelength modes, while the most important ZO modes are those close to the K -point, near the branch minimum.

While confirming previous MD findings that longitudinal strain causes the heat conductivity in graphene to become anomalous because of a divergence in the modal conductivity

of short wavevector ZA phonons and that, in contrast, transverse strain reduces the conductivity, we also showed that, in both cases, the decay of the single-particle (diagonal) excitations is slower than in unstrained graphene. We find that other modifications to the structure of graphene — such as artificially freezing the out-of-plane degrees of freedom or having graphene planes interact (viz. graphite) — leads to a decrease of the conductivity of graphene (relative to the number of degrees of freedom). In the case of 2D graphene, we observe a significant increase in the conductivity of transverse and longitudinal modes, but their contribution is still far from that of the ZA branch in 3D graphene. Graphite, on the other hand, is similar to graphene, with collective excitations remaining dominant although the inter-plane coupling leads to a higher scattering rate of out-of-plane modes. Nevertheless, we showed that increasing the inter-plane coupling tenfold relative to the normal value leads to a sudden dissipation of collective excitations similar to that observed in one-dimensional systems.

Good quantitative agreement with experiment and BTE results leads us to believe that a clear picture of heat transport in graphene is finally emerging, although the nature of collective excitations or the possibility to harness them and put them to use remains a topic of further investigation. A promising next step would be to link collective excitations to the second-sound phenomenon recently presented by Lee et al. [166] and Cepellotti et al.,[146] by carrying out further MD simulations. The use of a simulation setup in which the propagation velocity of heat pulses is analysed - similar to what is done in experiments - seems ambitious because of the long lengthscales (μm) and timescales (μs) on which second sound is expected to manifest itself,[166] but not impossible. Other quasi-equilibrium methods in which the decay of crystal momentum is analysed might provide a simpler confirmation. On a less positive note, results for graphite and diamond are less satisfactory, demonstrating that the classical nature of MD simulations remains a serious issue for a proper description of heat conduction in carbon allotropes, as partial quantum corrections often seem to worsen agreement with other methods. As most other methodological details associated with the technique have now been sorted out, advances that would overcome this particular limitation would go a long way in furthering the predictive power of MD simulations.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Québec — Nature et Technologies (FRQ-NT). We are indebted to Calcul Québec and Calcul Canada for generous allocations of computer resources.

APPENDIX I : EQUIVALENCE BETWEEN MODAL AND REAL-SPACE COMPUTATIONS OF HEAT FLUX

To begin, we note that the use of the formalism described in section 3.2 is, to second order, formally equivalent to a direct application of Eqs. 3.1 and 3.2 in real space (in which case the first term on the right-hand side of eq. 3.2 can be neglected) and corresponds to

$$\mathbf{J}_2 = \frac{1}{2V} \sum_{ls'l's'} (\mathbf{f}_{ls,l's'}^{(2)} \cdot \mathbf{v}_{l's'}) \mathbf{x}_{ls,l's'} \quad (3.16)$$

taking the effectively pairwise force to be

$$\mathbf{f}_{ls,l's'}^{(2)} = - \sum_{aa'} A_{lsa}^{l's'a'} q_{l's'a'} \hat{\mathbf{e}}_a, \quad (3.17)$$

where $\hat{\mathbf{e}}_a$ is a unit vector in the a direction. This has two consequences: first, it makes our calculations fully consistent with regular EMD simulations, providing a sound theoretical basis for them. Second, it confirms that our expressions for the heat flux are correct. Indeed, Guajardo-Cuéllar et al. [158] and Khadem and Wemhoff [163] pointed out that the results of EMD simulations depend crucially on the formulation used for the heat flux and that, in the case of many-body potentials, such as Tersoff,[186] many seemingly different formulations exist in the literature. Recently, Fan et al. [151] showed that several of those formulations are correct and can actually be reduced to the Hardy [160] formulation. However, others, such as the one used in the very popular LAMMPS package,[177] were found to be erroneous. The fact that our method for calculating the heat flux also derives from the formalism of Hardy therefore demonstrates that it is correct (as long as anharmonic effects are reasonably weak).

Although the work of Fan et al. [151] is sound, their numerical results have been validated against results from simulations by other authors using multiple methodologies and multiple interaction potentials. Here, we test instead for internal consistency by employing the method of Khadem and Wemhoff [163]: we use a graphene model with periodic boundary conditions, in which a cold (250 K) and a hot thermostat (350 K) are imposed so that a heat current flows in the x direction. This is illustrated in fig. 3.15. After the system reaches a stationary state, we record the amount of energy given off/absorbed by the thermostats, as well as the heat flux in the region between the thermostats which we divide by its length to obtain an average heat current. Consistency demands that, integrated over time, the energy emitted/absorbed by the thermostats and the current be equal. These integrated heat fluxes are presented in fig. 3.16 for our formulation (eq. 3.16), that of Fan et al., [151] and that implemented in LAMMPS. It is clear that our formulation and that of Fan et al. produce consistent results, while that from LAMMPS does not. Using this methodology, Khadem and Wemhoff could not, surprisingly, obtain good agreement with any of the heat flux formulations they used (even those which were proven correct by Fan et al.); this, we speculate, comes from the

smaller system size used (22 nm vs. 172.7 nm and more in our case). Our tests indicate that the width of the system has no impact on the results while increasing the length amplifies the difference between consistent and inconsistent formulations. We find that the LAMMPS formulation mainly underestimates the heat flux associated to out-of-plane vibrations for which many-body effects are crucial, and this explains why, as found by Fan et al., the error is larger in graphene than in crystalline silicon, diamond, or carbon nanotubes. As ZA phonons have a longer mean free path, it also explains why the error is more important in longer systems, which are closer to the diffusive regime, than in shorter ones, which are in the ballistic regime. We performed similar calculations with the AIREBO potential [184] and obtained equivalent results. This leads us to conclude that our specific formulation of modal analysis of MD simulations captures all the important features of quasi-harmonic heat flow and can be generalized to any crystal in that regime.

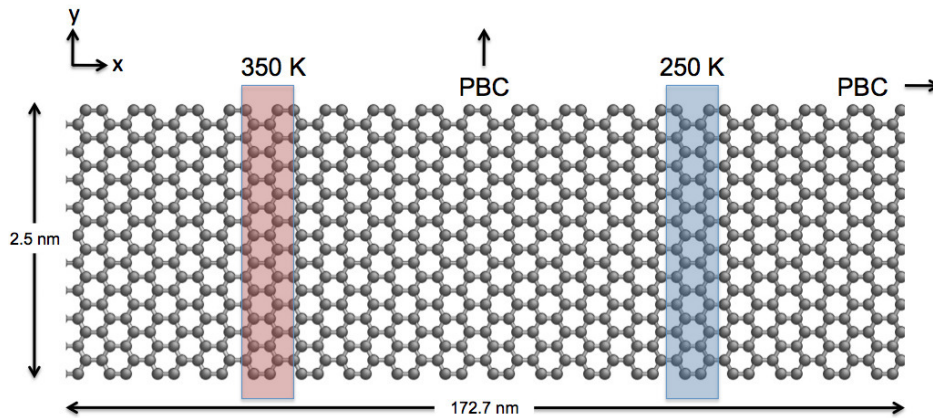


Figure 3.15. Schematics of our NEMD simulations. The red and blue zones represent the hot (350 K) and cold (250 K) heat baths. Periodic boundary conditions are used in both directions. The length of the system illustrated is much shorter than that of the actual systems, to simplify the representation.

REFERENCES

- [138] Alofi, A. and G. P. Srivastava. 2012, Phonon conductivity in graphene, *Journal of Applied Physics*, vol. 112, n° 1, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4733690>, 013517. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/1/10.1063/1.4733690>.
- [139] Balandin, A. A. 2011, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat Mater*, vol. 10, n° 8, p. 569–581. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3064>.
- [140] Balandin, A. A., S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau. 2008, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters*, vol. 8, n° 3, doi:10.1021/nl0731872, p. 902–907. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl0731872>, pMID: 18284217.

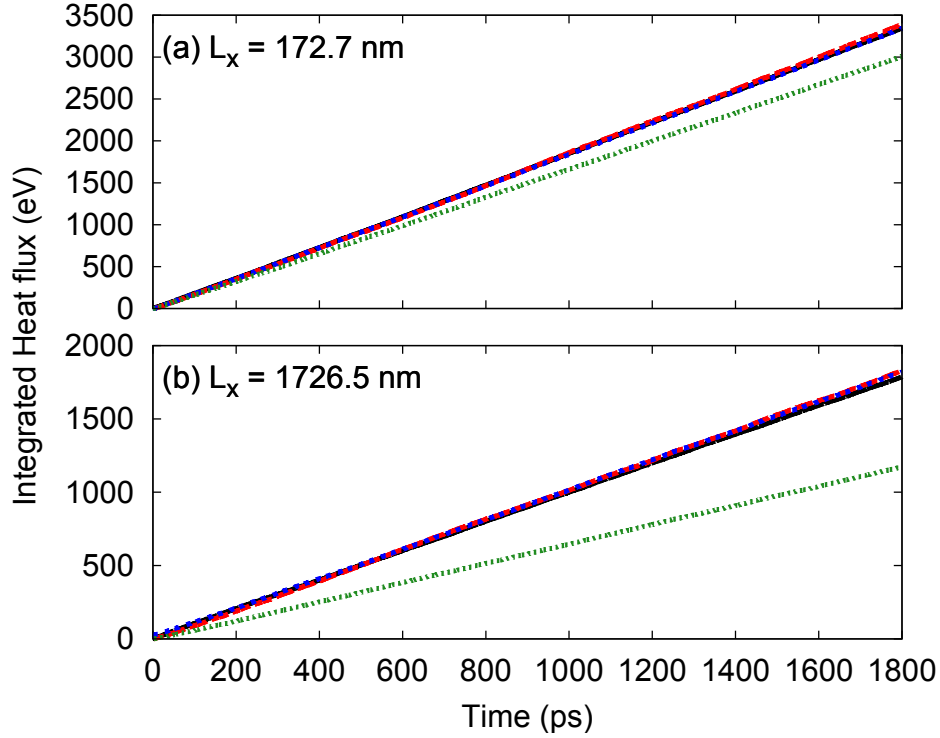


Figure 3.16. Integrated heat flux obtained in NEMD simulations for various formulations: red line - present work (Eqs. 3.16 and 3.17); blue line - Fan et al. [151]; green line LAMMPS; black line - heat emitted/absorbed by the heat baths (used as a reference). Results are for (a) a 172.7×2.5 nm² model and (b) a 1726.5×2.5 nm² model.

- [141] Barbarino, G., C. Melis and L. Colombo. 2014, Effect of hydrogenation on graphene thermal transport, *Carbon*, vol. 80, n° 0, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.052>, p. 167–173.
- [142] Barbarino, G., C. Melis and L. Colombo. 2015, Intrinsic thermal conductivity in monolayer graphene is ultimately upper limited: A direct estimation by atomistic simulations, *Phys. Rev. B*, vol. 91, doi:10.1103/PhysRevB.91.035416, p. 035 416. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.035416>.
- [143] Bonini, N., J. Garg and N. Marzari. 2012, Acoustic phonon lifetimes and thermal transport in free-standing and strained graphene, *Nano Letters*, vol. 12, n° 6, doi:10.1021/nl202694m, p. 2673–2678. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl202694m>, pMID: 22591411.
- [144] Cai, W., A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi and R. S. Ruoff. 2010, Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition, *Nano Letters*, vol. 10, n° 5, doi:10.1021/nl9041966, p. 1645–1651. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl9041966>, pMID: 20405895.
- [145] Campana, C. and M. H. Muser. 2006, Practical green’s function approach to the simulation of elastic semi-infinite solids, *Phys. Rev. B*, vol. 74, doi:10.1103/PhysRevB.74.075420, p. 075 420. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.075420>.

- [146] Cepellotti, A., G. Fugallo, L. Paulatto, M. Lazzeri, F. Mauri and N. Marzari. 2015, Phonon hydrodynamics in two-dimensional materials, *Nat Commun*, vol. 6. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7400>.
- [147] Chen, J., G. Zhang and B. Li. 2013, Substrate coupling suppresses size dependence of thermal conductivity in supported graphene, *Nanoscale*, vol. 5, doi:10.1039/C2NR32949B, p. 532–536. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2NR32949B>.
- [148] Chen, L. and S. Kumar. 2012, Thermal transport in graphene supported on copper, *Journal of Applied Physics*, vol. 112, n° 4, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4740071>, 043502. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/4/10.1063/1.4740071>.
- [149] Chen, S., A. L. Moore, W. Cai, J. W. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C. W. Magnuson, J. Kang, L. Shi and R. S. Ruoff. 2011, Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments, *ACS Nano*, vol. 5, n° 1, doi:10.1021/nn102915x, p. 321–328. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn102915x>, pMID: 21162551.
- [150] Dhar, A. 2008, Heat transport in low-dimensional systems, *Advances in Physics*, vol. 57, n° 5, doi:10.1080/00018730802538522, p. 457–537.
- [151] Fan, Z., L. F. C. Pereira, H.-Q. Wang, J.-C. Zheng, D. Donadio and A. Harju. 2015, Force and heat current formulas for many-body potentials in molecular dynamics simulation with applications to thermal conductivity calculations, *arXiv preprint arXiv:1503.06565*.
- [152] Faugeras, C., B. Faugeras, M. Orlita, M. Potemski, R. R. Nair and A. K. Geim. 2010, Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry, *ACS Nano*, vol. 4, n° 4, doi:10.1021/nn9016229, p. 1889–1892. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn9016229>, pMID: 20218666.
- [153] Fugallo, G., A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari and F. Mauri. 2014, Thermal conductivity of graphene and graphite: Collective excitations and mean free paths, *Nano Letters*, vol. 14, n° 11, doi:10.1021/nl502059f, p. 6109–6114. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl502059f>, pMID: 25343716.
- [154] Ghosh, S., I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao and C. N. Lau. 2008, Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 15, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2907977>, 151911. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/92/15/10.1063/1.2907977>.
- [155] Gill-Comeau, M. and L. J. Lewis. 2014, Cross-correlations between phonon modes in anharmonic oscillator chains: Role in heat transport, *Phys. Rev. E*, vol. 89, doi:10.1103/PhysRevE.89.042114, p. 042114. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.042114>.
- [156] Gill-Comeau, M. and L. J. Lewis. 2015, On the importance of collective excitations for thermal transport in graphene, *Applied Physics Letters*, vol. 106, n° 19, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4921127>, 193104. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/106/19/10.1063/1.4921127>.

- [157] Girifalco, L. A., M. Hodak and R. S. Lee. 2000, Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential, *Phys. Rev. B*, vol. 62, doi:10.1103/PhysRevB.62.13104, p. 13 104–13 110. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.13104>.
- [158] Guajardo-Cuéllar, A., D. B. Go and M. Sen. 2010, Evaluation of heat current formulations for equilibrium molecular dynamics calculations of thermal conductivity, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, n° 10, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3358338, 104111. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/132/10/10.1063/1.3358338>.
- [159] Hao, F., D. Fang and Z. Xu. 2011, Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects, *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 4, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3615290, 041901. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/99/4/10.1063/1.3615290>.
- [160] Hardy, R. J. 1963, Energy-flux operator for a lattice, *Phys. Rev.*, vol. 132, doi:10.1103/PhysRev.132.168, p. 168–177. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.132.168>.
- [161] Henry, A. and G. Chen. 2009, Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, vol. 79, doi:10.1103/PhysRevB.79.144305, p. 144 305. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.144305>.
- [162] Ho, C. Y., R. W. Powell and P. E. Liley. 1972, Thermal conductivity of the elements, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, n° 2, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3253100, p. 279–421. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/1/2/10.1063/1.3253100>.
- [163] Khadem, M. H. and A. P. Wemhoff. 2013, Comparison of green-kubo and nemd heat flux formulations for thermal conductivity prediction using the tersoff potential, *Computational Materials Science*, vol. 69, n° 0, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.12.016, p. 428–434.
- [164] Klemens, P. G. 2000, Theory of the a-plane thermal conductivity of graphite, *Journal of Wide Bandgap Materials*, vol. 7, n° 4, doi:10.1106/7FP2-QBLN-TJPA-NC66, p. 332–339. URL <http://jwb.sagepub.com/content/7/4/332.abstract>.
- [165] Kong, L. T. 2011, Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations, *Computer Physics Communications*, vol. 182, n° 10, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2011.04.019, p. 2201 – 2207, ISSN 0010-4655.
- [166] Lee, S., D. Broido, K. Esfarjani and G. Chen. 2015, Hydrodynamic phonon transport in suspended graphene, *Nat Commun*, vol. 6. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7290>.
- [167] Lindsay, L. and D. A. Broido. 2010, Optimized tersoff and brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 81, doi:10.1103/PhysRevB.81.205441, p. 205 441. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.205441>.
- [168] Lindsay, L., D. A. Broido and N. Mingo. 2010, Flexural phonons and thermal transport in graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 82, doi:10.1103/PhysRevB.82.115427, p. 115 427. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.115427>.

- [169] Lindsay, L., D. A. Broido and N. Mingo. 2011, Flexural phonons and thermal transport in multi-layer graphene and graphite, *Phys. Rev. B*, vol. 83, doi:10.1103/PhysRevB.83.235428, p. 235 428. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.235428>.
- [170] Lindsay, L., W. Li, J. Carrete, N. Mingo, D. A. Broido and T. L. Reinecke. 2014, Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from first principles, *Phys. Rev. B*, vol. 89, doi: 10.1103/PhysRevB.89.155426, p. 155 426. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.155426>.
- [171] Ma, F., H. B. Zheng, Y. J. Sun, D. Yang, K. W. Xu and P. K. Chu. 2012, Strain effect on lattice vibration, heat capacity, and thermal conductivity of graphene, *Applied Physics Letters*, vol. 101, n° 11, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4752010, 111904. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/11/10.1063/1.4752010>.
- [172] Nika, D. L. and A. A. Balandin. 2012, Two-dimensional phonon transport in graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, n° 23, p. 233 203. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=23/a=233203>.
- [173] Nika, D. L., S. Ghosh, E. P. Pokatilov and A. A. Balandin. 2009, Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite, *Applied Physics Letters*, vol. 94, n° 20, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3136860, 203103. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/20/10.1063/1.3136860>.
- [174] Nika, D. L., E. P. Pokatilov, A. S. Askerov and A. A. Balandin. 2009, Phonon thermal conduction in graphene: Role of umklapp and edge roughness scattering, *Phys. Rev. B*, vol. 79, doi: 10.1103/PhysRevB.79.155413, p. 155 413. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.155413>.
- [175] Ong, Z.-Y. and E. Pop. 2011, Effect of substrate modes on thermal transport in supported graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 84, doi:10.1103/PhysRevB.84.075471, p. 075 471. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.075471>.
- [176] Pereira, L. F. C. and D. Donadio. 2013, Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene, *Phys. Rev. B*, vol. 87, doi:10.1103/PhysRevB.87.125424, p. 125 424. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.125424>.
- [177] Plimpton, S. 1995, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *Journal of Computational Physics*, vol. 117, n° 1, doi:http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039, p. 1 – 19, ISSN 0021-9991.
- [178] Pop, E., V. Varshney and A. K. Roy. 2012, Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, *MRS Bulletin*, vol. 37, doi:10.1557/mrs.2012.203, p. 1273–1281, ISSN 1938-1425. URL http://journals.cambridge.org/article_S0883769412002035.
- [179] Qiu, B. and X. Ruan. 2011, Mechanism of thermal conductivity reduction from suspended to supported graphene: a quantitative spectral analysis of phonon scattering, in *ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, American Society of Mechanical Engineers, p. 303–313.

- [180] Qiu, B. and X. Ruan. 2012, Reduction of spectral phonon relaxation times from suspended to supported graphene, *Applied Physics Letters*, vol. 100, n° 19, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4712041>, 193101. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/100/19/10.1063/1.4712041>.
- [181] Selezenev, A., A. Y. Aleinikov, N. Ganchuk, S. Ganchuk, R. Jones and J. Zimmerman. 2013, Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity coefficient of single-layer and multilayer graphene sheets, *Physics of the Solid State*, vol. 55, n° 4, p. 889–894.
- [182] Singh, D., J. Y. Murthy and T. S. Fisher. 2011, Mechanism of thermal conductivity reduction in few-layer graphene, *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 4, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3622300>, 044317. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/110/4/10.1063/1.3622300>.
- [183] Singh, D., J. Y. Murthy and T. S. Fisher. 2011, Spectral phonon conduction and dominant scattering pathways in graphene, *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 9, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3656451>, 094312. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/110/9/10.1063/1.3656451>.
- [184] Stuart, S. J., A. B. Tutein and J. A. Harrison. 2000, A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, n° 14, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.481208>, p. 6472–6486. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/112/14/10.1063/1.481208>.
- [185] Sun, T. and P. B. Allen. 2010, Lattice thermal conductivity: Computations and theory of the high-temperature breakdown of the phonon-gas model, *Phys. Rev. B*, vol. 82, doi:[10.1103/PhysRevB.82.224305](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224305), p. 224 305. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.224305>.
- [186] Tersoff, J. 1989, Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B*, vol. 39, doi:[10.1103/PhysRevB.39.5566](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.39.5566), p. 5566–5568. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.5566>.
- [187] Tohei, T., A. Kuwabara, F. Oba and I. Tanaka. 2006, Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations, *Phys. Rev. B*, vol. 73, doi:[10.1103/PhysRevB.73.064304](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.064304), p. 064 304. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.064304>.
- [188] Ward, A., D. A. Broido, D. A. Stewart and G. Deinzer. 2009, *Ab initio* theory of the lattice thermal conductivity in diamond, *Phys. Rev. B*, vol. 80, doi:[10.1103/PhysRevB.80.125203](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.125203), p. 125 203. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.125203>.
- [189] Wei, N., L. Xu, H.-Q. Wang and J.-C. Zheng. 2011, Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: a demonstration of magic flexibility, *Nanotechnology*, vol. 22, n° 10, p. 105 705. URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/22/i=10/a=105705>.
- [190] Wei, Z., Z. Ni, K. Bi, M. Chen and Y. Chen. 2011, In-plane lattice thermal conductivities of multilayer graphene films, *Carbon*, vol. 49, n° 8, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.051>, p. 2653 – 2658, ISSN 0008-6223.

- [191] Wei, Z., J. Yang, K. Bi and Y. Chen. 2014, Mode dependent lattice thermal conductivity of single layer graphene, *Journal of Applied Physics*, vol. 116, n° 15, doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4898338>, 153503. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/15/10.1063/1.4898338>.
- [192] Xu, X., L. F. C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. Tinh Bui, R. Xie, J. T. L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li and B. Özyilmaz. 2014, Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene, *Nat Commun*, vol. 5. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4689>.
- [193] Zhang, H., G. Lee and K. Cho. 2011, Thermal transport in graphene and effects of vacancy defects, *Phys. Rev. B*, vol. 84, doi:10.1103/PhysRevB.84.115460, p. 115 460. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.115460>.

Chapitre 4

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF RELAXONS IN THE FERMI-PASTA-ULAM- β MODEL

Maxime Gill-Comeau, Laurent J. Lewis

*Département de Physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de
Pointe (RQMP), Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale
Centre-Ville,
Montréal, Québec, Canada H3C 3J7*

Cet article a été soumis pour publication à la revue *Physical Review B* le 22
janvier 2018.

ABSTRACT

We present a novel method to compute the phonon scattering matrix of a given lattice that uses molecular dynamics simulations and is therefore able to capture perturbation terms in the Hamiltonian to all orders. This allows the computation of the relaxons' eigenmodes associated with the system as well as their properties with regard to the flow of heat in the system. Applying this method to the one-dimensional Fermi-Pasta-Ulam- β (FPU β) lattice, we show that there is an approximate one-to-one mapping from the phonon eigenmodes to the relaxon eigenmodes. For every temperature under study, which span the transition from the weakly stochastic to the strongly stochastic regime, we find that a single relaxon mode with a very long lifetime plays a very important role in the heat flow dynamics. Other relaxons have relaxation times similar to that of the phonons. These conclusions are fully consistent through the various anharmonic regimes associated with the FPU β model.

4.1. INTRODUCTION

Recent developments in the study of heat flow in low-dimensional systems have opened the way for a paradigm shift where we move away from the traditional view of the lattice vibrations as phonons in favour of representations using other types of particles. Roots of this trend can, in a way, be traced all the way back to the famous Fermi-Pasta-Ulam (FPU) ‘computer experiment’[200] which is both the first instance of the use of a molecular dynamics algorithm and the first attempt at studying energy flow in matter using simulations. At the time the authors weren’t able to fully interpret of the results and it was only ten years later, with the work of Zabusky and Kruskal[223], that significant progress could be achieved. Their insight into the FPU ‘paradox’ was related to the existence of quasi-solitons solutions that can act as localized energy carriers and which, under proper conditions, can possess extremely long lifetimes.

In parallel,significant research efforts were already underway to better understand and possibly harness the second-sound phenomenon in dielectric crystals, another consequence of many-body effects in phonon systems. Unfortunately, at the time, the effect could only be observed in a few crystals under favorable (low-temperature) conditions. This nonetheless lead to seminal theoretical works on phonon dynamics such as that of Guyer and Krumhansl[205, 206] and Hardy [208]. These introduced the idea of solving the problem of anharmonic phonon dynamics by using an eigendecomposition of the phonon scattering operator of the linearized Boltzmann equation. This method works especially well when the strength of the normal scattering processes is much higher than that of the umklapp processes, as is the case in materials where second sound is most easily measured.

Although the topic of strong anharmonic coupling between phonon modes became somewhat marginal in the following years, it became topical again in the last decade in the wake of the current interest in the heat transfer properties of low-dimensional crystals such as carbon nanotubes and graphene, especially on the theoretical front. Notable works in this regard are those of Henry and Chen [209, 210] who used normal mode analysis of molecular dynamics simulations to study phonon relaxation in freestanding polyethylene chains. Their work illustrates that strong, long-lived cross-modes are present in such systems and play a significant role in allowing the high thermal conductivity. We also delved into the topic in a previous publication,[202] demonstrating that this behavior is found in most one-dimensional materials although it does not appear to be the main cause of their anomalous thermal conductivity.

Subsequent studies in that area focused mainly on graphene. Significant works include those of Lindsay et al.[219] and Fugallo et al. [201] who demonstrated, using lattice-dynamics calculations, that the heat conductivity of freestanding graphene could for its most part be ascribed to collective effects and, therefore, that computations based on the single-mode

relaxation time approximation were bound to produce very inaccurate results. We later reached similar conclusions using normal-mode analysis[204, 203]. This work was followed by articles by Lee et al.[216] and Cepellotti et al.[195] which examined how heat flow in graphene and other two-dimensional materials proceed in the phonon hydrodynamics regime, relating the topic to the study of second sound.

Most recently, progress in this area has been made by Cepellotti and Marzari [196, 198, 197] who brought back the idea of using quasiparticles arising from the eigendecomposition of the phonon scattering operator to analyze phonon dynamics, introducing the name ‘relaxon’ for this new kind of excitation. In particular, they found that under conditions of relative spatial homogeneity, relaxons have properties qualitatively similar to those of phonons, such as well-defined lifetimes and group velocities. However, on a quantitative level, the relaxons in graphene were found to have much longer lifetimes and significantly smaller velocities.

In the present work we extend the work of Cepellotti and Marzari in two ways: first, we demonstrate how to obtain the phonon scattering matrix using only molecular dynamics simulations. This is of interest as the method is very versatile and can naturally incorporate anharmonic effects to all orders. Second, instead of studying graphene as was previously done, we explore the dynamics of the FPU- β model, a one-dimensional ‘toy’ model. This extends the study of relaxons to one-dimensional systems while also providing a bridge with the subject of localized excitations such as the quasi-solitons discovered by Kruskal and Zabusky.

The article is structured as follows: sec. 4.2 is dedicated to theoretical aspects relating to the normal-mode analysis of molecular dynamics simulations (4.2.1), our novel method to obtain the phonon scattering matrix using molecular dynamics simulations (4.2.2) and some basic information about relaxons (4.2.3). The short sec. 4.3 presents technical details pertaining to our simulations. In sec. 4.4, we present results pertaining to the eigenvectors, velocities and relaxation times of the relaxons for multiple temperatures. We then conclude with sec. 4.5.

4.2. THEORY

In this section, we detail the algorithm we have recently developed to allow the characterization of relaxons. It employs a normal mode analysis (NMA) of classical molecular dynamics (MD) simulations to provide, first, data on the phonon populations. Second, using results related to the fluctuation-dissipation theorem, the phonon scattering matrix (PSM) is calculated in a way which includes anharmonic corrections to all orders. The eigendecomposition of this matrix then provides the eigenvectors of the relaxons that characterize the system, while eigenvalues are related to the (equilibrium) relaxation time. Once the eigenvectors are known, the MD simulations can be analyzed through the lens of relaxon

dynamics which provides, in most instances, a better computational efficiency than phonons dynamics.

4.2.1. Normal mode analysis

NMA-MD, first presented by Ladd et al. [214] and made popular by McGaughey and Kaviani [220] and further by Henry and Chen [211], has become a commonly used method to study phonon dynamics. The fundamentals of the algorithm having been described many times over, we mostly focus here on new developments which made the study presented in the present article possible. We refer interested readers to the aforementioned publications or to some of our previous works [202, 203].

Broadly speaking, NMA uses phase-space trajectories produced by MD simulations to allow the calculation of normal mode (phonon) coordinates at regular intervals. This requires a knowledge of the eigenvectors and eigenfrequencies associated with these normal modes, which can be obtained in multiple ways. Although for the simple system studied here analytical methods can provide an accurate answer (see for example ref. [218]), we opted for the more versatile method that we employed in refs. [204] and [203], that was itself adapted from Refs. [194] and [212]. It uses position autocorrelation averages computed in equilibrium MD simulations to generate eigenvectors and eigenfrequencies of any solid system, periodic or not, including anharmonic corrections specific to the interaction potential and temperature of interest. Although these corrections are often relatively minor, their contribution in this context is crucial to computing reliable phonon populations: failing to take them into account causes spurious oscillations in the computed values of the phonon mode populations n_k . The system under study being one-dimensional the normal mode coordinates of mode k are given as scalars by the expressions

$$Q_k = \sqrt{\frac{m}{L}} \sum_l^L q_l \exp(ik'l), \quad (4.1)$$

$$P_k = \sqrt{\frac{m}{L}} \sum_l^L \dot{q}_l \exp(ik'l), \quad (4.2)$$

where m is the mass of the atom (we set $m = 1$ throughout). We use a lattice spacing of one, so L acts as both the number of lattice sites and the volume of our 1D system, while q_l is the displacement of the atom at site l . The k are integers $\in \{-\frac{L}{2} + 1, \dots, \frac{L}{2}\}$ used to label the modes which are related to wavevectors k' through $k' = \frac{2\pi k}{L}$. We use a simple notation, appropriate for our one-dimensional, mono-atomic system to improve readability, but the generalization to more complex systems is straightforward: information which is wavevector-specific becomes mode-specific (wavevector and phonon branch) and sums over wavevectors are to be replaced by sums over modes. As there are L lattice sites and motion is one-dimensional, there are also L normal modes.

From the normal-mode coordinates we can compute the energy associated with a given mode k in the quasi-harmonic approximation:

$$E_k = \frac{P_k P_k^*}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k Q_k^*}{2}, \quad (4.3)$$

where ω_k is the eigenfrequency of mode k renormalized by the effects of anharmonicity. We note here that, by virtue of the property $Q_{-k} = Q_k^*$ and $P_{-k} = P_k^*$, eq. 4.3 implies $E_k = E_{-k}$. The function $E_k(t)$ is most often the main focus of NMA and arguments linked to linear response theory [214] allows inferring that the relaxation time τ_k of mode k is

$$\tau_k = \frac{\int_0^\infty \langle E_k(0) E_k(t) \rangle dt}{\sqrt{\langle E_k^2 \rangle}}, \quad (4.4)$$

where $\langle \dots \rangle$ denotes an ensemble average. This expression is then used in the well-known kinetic-theory expression for the heat conductivity

$$\kappa = \frac{1}{L} \sum_k^N C_k v_k^2 \tau_k, \quad (4.5)$$

where $v_k = \frac{\partial \omega_k}{\partial k}$ and C_k are the group velocity and the specific heat associated with mode k , respectively. However, this expression neglects significant contributions that stem from many-body effects which have been shown to be of crucial importance in low-dimensional systems [209, 210, 202, 204, 203]. Thus, one needs to focus, instead, on the modal heat fluxes which, to first order in the quasi-harmonic approximation, are given by [207]

$$J_k = v_k \omega_k \text{Im}(P_k^* Q_k). \quad (4.6)$$

Because of the symmetric nature of ω_k and the antisymmetric nature of v_k , we have $J_{-k} = -J_k$.

This decomposition of the flux is used in the the Green-Kubo expression for the heat conductivity [210] and yields

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{1}{V k_B T^2} \int_0^\infty \langle J(0) J(t) \rangle dt \\ &= \frac{1}{V k_B T^2} \int_0^\infty \sum_k \langle J_k(0) J_k(t) \rangle dt \\ &\quad + \frac{1}{V k_B T^2} \int_0^\infty \sum_{k \neq p} \langle J_k(0) J_p(t) \rangle dt. \end{aligned} \quad (4.7)$$

The first term on the right-hand side is the diagonal term and corresponds to the conductivity given by eq. 4.5. The second term (off-diagonal) arises from many-body effects, as mentioned previously. It was indeed shown [202] that the very slow decay of the long time tails of $\langle J_k(0) J_p(t) \rangle$ for some specific (k, p) pairs — namely when one is small and the other is small or intermediate — results in very high conductivities. Other works published since, mainly Refs. [201, 195, 196], helped establish that these can be ascribed to the high rate of relaxation through normal processes vs umklapp processes. Therefore the energy relaxation

from individual modes is relatively fast but, as the energy is mostly traded back and forth between a handful of modes, longstanding collective excitations result. In their recent work, Cepellotti and Marzari [196], building on the seminal work of Hardy [208], were able to define formally this new kind of excitations, which they named 'relaxons'.

To describe relaxons we start with the linearized Boltzmann transport (LBTE) equation as applicable to a phonon gas (also known as the Boltzmann-Peierls equation) [222]:

$$\frac{\partial N_k(x, t)}{\partial t} + v_k \frac{\partial N_k(x, t)}{\partial x} = -\frac{1}{V} \sum_p \Omega_{kp} \delta N_p(x, t). \quad (4.8)$$

The terms on the left-hand side are the “drifting terms” and involve the (ensemble-averaged, see below) phonon population N_k , while the right-hand side is the “collision term” and involves the anharmonic PSM Ω_{kp} and the deviation from the equilibrium (Bose-Einstein) distribution, δN_p . Hardy demonstrated that using a basis that diagonalizes the collision operator instead of the drifting operator could provide new insights into phenomena linked to strong correlations such as second sound, as studied in the original work. Cepellotti and Marzari took the idea a step further by recognizing that the excitations emerging from this transformation possess the necessary attributes to be viewed as a new type of quasiparticles, and proceeded to illustrate this by computing the properties of relaxons in graphene and crystalline silicon using lattice dynamical methods to obtain Ω_{kp} .

Our approach is different: first, we chose to study relaxons using MD simulations which is, at its core, a real-space based method, in contrast to lattice dynamics methods which operate in reciprocal space. This makes the connection between phonons and relaxons slightly more awkward but enables one to study them in real time, which is invaluable to obtain a more qualitative understanding of their dynamics. Second, we chose to study a simpler system, the so-called Fermi-Pasta-Ulam- β model, which is described by the Hamiltonian

$$H = \sum_l^L \frac{m \dot{q}_l^2}{2} + \frac{K}{2} \sum_l^L (q_{l+1} - q_l)^2 + \frac{\beta}{2} \sum_l^L (q_{l+1} - q_l)^4 \quad (4.9)$$

with periodic boundary conditions ($q_{L+1} = q_1$). This evidently has less practical relevance but allows us to draw upon the wealth of information available on two closely related topics: the Fermi-Pasta-Ulam 'paradox' and quasi-solitons in one-dimensional lattices.

At this point, a connection needs to be established between the real-space variables q_l and \dot{q}_l , the phonon coordinates Q_k and P_k , and the PSM. The first step is to use the transformations given by equations 4.10 and 4.11 below. We then express the normal mode as a sum of complex exponentials using the transformation:

$$Q_k = \frac{1}{2} (a_k e^{i\omega_k t} + a_{-k}^* e^{-i\omega_k t}) \quad (4.10)$$

$$P_k = \frac{i\omega_k}{2} (a_k e^{i\omega_k t} - a_{-k}^* e^{-i\omega_k t}) \quad (4.11)$$

from which a_k and a_k^* are easily extracted. Although these operations assume a classical framework, as MD simulations are fundamentally classical in nature, and therefore involve complex variables instead of operators, a_k and a_k^* play the same role as the particle annihilation and creation operators in quantum mechanics. The mode population thus takes the familiar form $n_k = a_k^* a_k$ or, in terms of the normal mode coordinates:

$$n_k = \frac{1}{2} \left(\frac{P_k P_k^*}{\omega_k} + \omega_k Q_k Q_k^* + \text{Im}(P_k^* Q_k) \right) \quad (4.12)$$

or, simply, $n_k = \frac{E_k}{\omega_k} + \frac{J_k}{v_k \omega_k}$, which shows that n_k is neither symmetric nor antisymmetric with regards to k .

Two things are worth noting at this point. First, because of our use of the normal mode coordinates, which are defined over the whole system, the variable n_k has no spatial dependence in our simulations. Such a dependence is not needed for our current purposes as it would require systems which are extremely large or inhomogeneous to be meaningful, but such a generalization could be considered in future work. We refer the interested reader to the in-depth work of Spohn [221] for more information on the relation between the phase-space description and the particle description in phonon systems. Second, the phonon populations that appear in the LBTE correspond to $N_k = \langle n_k \rangle$ as the equation is in fact relevant only to the dynamics of a statistical ensemble of phonon systems. In actual phonon systems, the populations mean and standard deviation are of the same order of magnitude, therefore fluctuations must be taken into account. When studying large systems, with thousands of modes or more as is generally the case in experiment, self-averaging over modes with similar wavevectors has the same effect as an ensemble average and alleviates the effect somewhat. These fluctuations are nevertheless very important at the smallest scales.

4.2.2. Computation of scattering matrices from MD

Indeed, a connection needs to be found between the functions $n_k(t)$ given by our simulations and the PSM Ω_{kp} . This is done by formulating the dynamics of n_k through a set of coupled, generalized Langevin equations. First, we make the transformation [208, 196]

$$\tilde{n}_k = \frac{n_k - \bar{n}_k}{\sqrt{\bar{n}_k(\bar{n}_k + 1)}}, \quad (4.13)$$

where \bar{n}_k is the equilibrium population of mode k as given by Bose-Einstein statistics. This transformation is such that $\langle \tilde{n}_k \rangle = 0$ and $\langle \tilde{n}_k \tilde{n}_p \rangle = \delta_{kp}$. In the classical regime relevant to our simulations, equation 4.13 becomes simply $\tilde{n}_k = \left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right) n_k - 1$. We also transform Ω_{kp} through

$$\tilde{\Omega}_{kp} = \Omega_{kp} \sqrt{\frac{\bar{n}_p(\bar{n}_p + 1)}{\bar{n}_k(\bar{n}_k + 1)}} \quad (4.14)$$

which again simplifies to $\tilde{\Omega}_{kp} = \left(\frac{\omega_k}{\omega_p}\right) \Omega_{kp}$. This operation makes $\tilde{\Omega}_{kp}$ symmetric, which is required to allow the transformation to the relaxon basis, and also makes the results easier to express in matrix form. Indeed, we can rewrite the LBTE for the spatially homogeneous case in the form

$$\langle \dot{\mathbf{N}}(t) \rangle = -\frac{1}{L} \tilde{\Omega} \langle \mathbf{N}(t) \rangle, \quad (4.15)$$

where $\mathbf{N}(t) = [\tilde{n}_1(t), \dots, \tilde{n}_L(t)]^T$ is the vector formed by the phonon populations and $\tilde{\Omega} = (\tilde{\Omega}_{kp})$ is the PSM. Equation 4.15 is deterministic and time-local. This can be contrasted with the set of generalized Langevin equations which, when put in matrix form, becomes

$$\dot{\mathbf{N}}(t) = -\int_0^\infty \mathbf{\Gamma}(s) \mathbf{N}(t-s) ds + \mathbf{R}(t), \quad (4.16)$$

where $\mathbf{N}(t)$ now acts as a stochastic process, $\mathbf{\Gamma}(s) = (\Gamma_{kp})(s)$ is the matrix of retarded dissipation coefficients, and $\mathbf{R}(t) = (R_k)(t)$ is a stochastic process representing the random fluctuations to which the phonon populations are subjected. We make no claim regarding the distribution that produces $\mathbf{R}(t)$ except that it is genuinely random in the sense that it displays no backward correlations with either $\mathbf{N}(t)$ or $\dot{\mathbf{N}}(t)$ and that $\langle \mathbf{R}(t) \rangle = \mathbf{0}$. Note that it is usual to use a time-local term of the form $i\Omega_0 \mathbf{N}(t)$ on the right-hand side of eq.4.16. No such term is warranted here as, in equilibrium, $\mathbf{N}(t)$ is a stationary process which can be confirmed by the fact that $\langle \mathbf{N}(t) \dot{\mathbf{N}}(t) \rangle = 0$.

Justification for eq.4.16 is provided by Onsager's assumption that the average fluctuations in a physical system (such as those recorded in simulations) are borne by the same interactions which govern macroscopic changes (as given by the LBTE). It is easy to see that, under the assumption that $\mathbf{\Gamma}(s)$ is rapidly decaying, $\mathbf{N}(t-s)$ can be factored out which, after averaging, yields

$$\langle \dot{\mathbf{N}}(t) \rangle \approx -\left(\int_0^\infty \mathbf{\Gamma}(s) ds\right) \langle \mathbf{N}(t) \rangle, \quad (4.17)$$

and one can identify $\tilde{\Omega} = L \int_0^\infty \mathbf{\Gamma}(s) ds$. A form of the fluctuation-dissipation theorem (essentially Nyquist's theorem) can be invoked here [215], which states that, in the stationary state,

$$\mathbf{\Gamma}(s) = \langle \mathbf{R}(t+s) \mathbf{R}^T(t) \rangle. \quad (4.18)$$

However, we do not have access through our simulations to process $\mathbf{R}(t)$, which makes the function impossible to compute. We can instead compute the correlation function

$$\mathbf{\Gamma}'(s) = \langle \dot{\mathbf{N}}(t+s) \dot{\mathbf{N}}^T(t) \rangle, \quad (4.19)$$

which is related to eq. 4.18 through eq. 4.16. By using the Fourier-Laplace transform on Eqs. 4.16, 4.18 and 4.19, it can be shown (see e.g. ref. [213]) that the two matrices are related by

$$\frac{1}{\mathbf{\Gamma}'[\omega]} = \frac{1}{\mathbf{\Gamma}[\omega]} + \frac{1}{i\omega}. \quad (4.20)$$

Although there is, in principle, no problem operating this transformation, it could prove unwieldy for very large matrices and is, in practice, unnecessary. Indeed, if there is a clear separation of timescales between the phonon collision time τ_c , the relaxation time associated with $\mathbf{\Gamma}(s)$, and the process relaxation time τ_r , the relaxation time describing $\langle \mathbf{N}(t+s)\mathbf{N}^T(t) \rangle$, then we have $\mathbf{\Gamma}(s) \approx \mathbf{\Gamma}'(s)$ for $s \lesssim \tau_c$. However, the long-time tails of the two function show a significant difference: while $\mathbf{\Gamma}(s)$ converges to zero rapidly, $\mathbf{\Gamma}'(s)$ changes sign and then displays a slow decay such that $\int_0^\infty \mathbf{\Gamma}'(s)ds = 0$ in every case. This suggests that we can obtain a satisfactory approximation for $\mathbf{\Gamma}(s)$ by using $\mathbf{\Gamma}'(s)$ for small values of s and $\mathbf{\Gamma}(s) = 0$ after a suitably chosen cutoff time τ .

Our final result is therefore

$$\tilde{\mathbf{\Omega}} \approx L \int_0^\tau \langle \dot{\mathbf{N}}(t+s)\dot{\mathbf{N}}^T(t) \rangle ds, \quad (4.21)$$

where τ is chosen such that $\tau_c \ll \tau \ll \tau_r$. Our tests reveal that finding such a cutoff time is not a problem in practice as there is roughly two orders of magnitude difference between τ_c and τ_r . It seems very likely that it should remain the case whenever the LBTE is an appropriate description of the system. A more detailed explanation of the relation between $\mathbf{\Gamma}$ and $\mathbf{\Gamma}'$ has been given by Kubo [213]. Given that one of our main objectives is to compute the PSM, eq. 4.21 is a central result in this study as it provides a connection between the correlation functions $\langle \dot{\mathbf{N}}(t+s)\dot{\mathbf{N}}^T(t) \rangle$ obtained through the MD simulations and $\tilde{\mathbf{\Omega}}$ which appears in the LBTE and that will be used to obtain the properties of the relaxons. Obviously, the fairly short cutoff in eq. 4.21 is computationally advantageous over integrals which extend, in theory, to infinity as is typically the case with other NMA techniques. (A cutoff is used in practice but for times much greater than τ_r). Indeed, as the statistical convergence of correlations functions is harder to obtain for large delays s , putting a relatively low cutoff τ means that less computational efforts are required to reach convergence. However, the sampling rate of $\dot{\mathbf{N}}$ needs to be increased to capture $\mathbf{\Gamma}'(s)$ with sufficient temporal resolution. Therefore, this algorithm requires shorter MD simulations to converge and a similar effort to process the results *post hoc*. The end result is thus more efficient, especially in cases where the force field used in the MD simulations is computationally demanding.

4.2.3. Relaxons

The last point we touch upon in this section is relaxons themselves and their properties. As mentioned previously, relaxons are quasiparticles which describe the dynamics of vibrations in a solid when the eigenmodes diagonalizing the collision operator in eq. 4.15 are used instead of the eigenmodes of the drifting operator, which are ordinary phonons. The eigendecomposition of the PSM, now real and symmetric, has properties akin to that of Hermitian operators. Most importantly, the $L \times L$ matrix can be transformed through a unitary transformation to yield L orthogonal eigenvectors, each of which associated with

an eigenvalue which is real. These eigenvectors are denoted θ_k^α , where α is an index used to label each relaxon mode and k is a component of the vector related to the original phonon mode k , and the corresponding eigenvalues are $\frac{1}{\tau_\alpha}$, the inverse relaxation time of the mode, such that

$$\frac{1}{L} \sum_p \tilde{\Omega}_{kp} \theta_p^\alpha = \frac{1}{\tau_\alpha} \theta_k^\alpha. \quad (4.22)$$

Formally, we can add an extra vector to this set

$$\theta_k^0 = \frac{\sqrt{\bar{n}_k(\bar{n}_k + 1)} \hbar \omega_k}{\sqrt{k_B T^2 C}}, \quad (4.23)$$

where $C = \sum_k C_k$ is the sum of the specific heats associated with all phonon modes in the system. In the classical limit, these variables reduce to $C = L$ and $\theta_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}}$. Mode θ_k^0 has a special significance in that it represents the equilibrium distribution in the system. Its associated eigenvalue is zero as this distribution cannot relax further. It emerges naturally from the theory if the equilibrium mode populations are not shifted to zero, but following the convention that we have adopted, this mode's population will, by definition, be zero.

An additional property of the set of eigenvectors [208] is that it can always be chosen such that every vector is either even, $\theta_k^\alpha = \theta_{-k}^\alpha$, or odd, $\theta_k^\alpha = -\theta_{-k}^\alpha$. All eigenvalues are also positive which allows them to be interpreted as inverse relaxation times. The vectors form a complete set and, therefore, any phonon distribution can be expressed as

$$\tilde{n}_k(t, x) = \sum_\alpha f_\alpha(t, x) \theta_k^\alpha, \quad (4.24)$$

where the function $f_\alpha(t)$ plays the role of the relaxon population. As shown in eq. 4.24, the latter are functions of time and space just as phonons are. As we work with a homogeneous system, the spatial dependence will generally be disregarded here. Because the eigenvectors are orthonormal, the populations are obtained through

$$f_\alpha(t) = \sum_k \tilde{n}_k(t, x) \theta_k^\alpha. \quad (4.25)$$

Given that the relaxons appear as linear combinations of the phonon modes, they can also be regarded as stochastic processes in our simulations. If we denote their ensemble average as $F_\alpha(x, t) \equiv \langle f_\alpha(x, t) \rangle$ and we make the substitution suggested by Eqs. 4.14, 4.13 and 4.24 in the LBTE, we obtain

$$\frac{\partial F_\alpha(x, t)}{\partial t} + V_{\alpha\gamma} \frac{\partial F_\gamma(x, t)}{\partial x} = -\frac{F_\alpha(x, t)}{\tau_\alpha}, \quad (4.26)$$

with $V_{\alpha\gamma} \equiv \sum_k \theta_k^\alpha \theta_k^\gamma v_k$. This equation is not much easier to solve than eq.4.8 as now the drifting operator has become non-diagonal. Even more worrying is the fact that there is, in general, no reliable way to define the velocity of the relaxons. Nonetheless, in the homogeneous case, it provides the tremendous advantage of drawing a clear picture of the relaxation

towards equilibrium of a crystal's vibrations. As noted by previous authors [208, 196], an initial distribution given by $N_k(t_0)$ will simply relax following $N_k(t) = \sum_{\alpha} F_{\alpha}(t_0) \theta_k^{\alpha} e^{-t/\tau_{\alpha}}$, where $F_{\alpha}(t_0) = \sum_k \tilde{N}_k(t_0) \theta_k^{\alpha}$. Each relaxon mode relaxes with a single characteristic time while phonon excitations instead decay as a sum of multiple processes which depend on the population of every other mode.

Looking at eq.4.26, another interesting concept emerges: in situations where the single-mode relaxation time approximation is relatively accurate, i.e., when the scattering matrix is close to diagonal, $\frac{1}{L} \sum_p \Omega_{kp} \sim \frac{\delta_{kp}}{\tau_k}$, the relaxon basis becomes very similar the phonon basis, the difference being that in the former pairs of modes n_k and n_{-k} are combined to produce one purely even and one purely odd mode.

Also, despite the difficulties inherent to eq. 4.26 in the general case, it has been shown [196] that in the steady state regime and for small deviations from equilibrium — which is the most relevant regime — a kinetic equation analogous to eq.4.5 can be recovered

$$\kappa = \sum_{\alpha} C V_{0\alpha}^2 \tau_{\alpha}, \quad (4.27)$$

from which an intuitive understanding of relaxons acting as heat carriers, albeit fundamentally dissimilar to phonons, can be achieved. For one, in this case, $V_{0\alpha}$, which acts as the effective particle velocity, can be altered in non-trivial ways when the temperature of the system changes. Indeed, adding/removing energy from the system will enhance/reduce anharmonic effects which will cause the PSM to take a different form. This means that, in turn, the eigenvectors and the effective velocities are bound to change. This is no surprise as the new quasiparticles come about through anharmonic interactions. As a point of comparison, it is well known that soliton and quasi-soliton waves have propagating speeds related to their amplitude [199]. It should also be highlighted that every relaxon mode has the same specific heat, even in the quantum regime. Obviously, this is also related to the fact that part of the information concerning the phonon specific heat is hidden in the eigenvectors and, by way of consequence, in the effective velocities.

4.3. COMPUTATIONAL DETAILS

Our simulations use a standard MD algorithm which integrates the classical equations of motions associated with the Hamiltonian given by equation 4.9. Given the simple nature of the Hamiltonian, many choices for the sets of parameters — m the particle mass, K the harmonic interaction constant, β the anharmonic interaction constant and T the average temperature of the system — are found to be equivalent through similarity transformations. Therefore, we opt for the simple case $m = K = \beta = 1$ using only the average temperature T as a free parameter that sets the anharmonicity level in the system. We performed simulations using $T = 0.01, 0.1$ and 1 which puts the systems, respectively, below, close to, and

above the transition from weakly stochastic to strongly stochastic behavior (we set $k_B = 1$). Additional information on that transition with regards to heat transport can be found in one of our previous works[202].

Our simulations use periodic boundary condition with $N = 100$ being the number of lattice site in our reduced cell. This size is relatively modest which leads to a sparser frequency space for the phonon eigenmodes. This choice is predicated, first, on the fact that the computation of the PSM has a complexity of $O(N^2)$, which entails a steep increase in the computational load for a small increase in size. Furthermore, we are not mainly interested in reaching the thermodynamic limit for the system but more focused on illustrating the merits of the algorithm and on probing how phonon in one-dimensional systems can combine to produce collective excitations.

The phase space trajectories used to compute the PSM are obtained through sets of 800 MD simulations of 10^8 timesteps. We perform integration of the equations of motion through the sixth order symplectic integrator described by Lee-Dadswell et al. [217] with a timestep of 0.01 time units. Error on the energy conservation is found to be less than one part per million in every case. Furthermore, we used those simulations to carry out conventional NMA computations to access, as well, the phonon relaxation times.

4.4. RESULTS

4.4.1. Damping function

We start by presenting some results for the damping function $\Gamma_{kp}(s)$ found in the generalized Langevin equation 4.16, which serves a similar purpose to the analysis of MD simulations as the LBTE serves in lattice dynamics. In general, equation 4.21 entails that $\mathbf{\Gamma}$ and $\tilde{\mathbf{\Omega}}$ share the same symmetries. Thus, we have, in particular, $\Gamma_{kp} = \Gamma_{pk}$ also. As expected, we find that $\Gamma_{kp}(s)$ decays to zero for a sufficiently long delay s . The functions can in fact be split into two groups: diagonal Γ_{kk} and non-diagonal $\Gamma_{k,p \neq k}$; examples from each of those group are presented in figure 4.1a and 4.1b, respectively. As illustrated, diagonal damping function are almost always positive and decay to zero relatively rapidly. Non-diagonal damping functions, on the other hand, have more varied shapes, some of them being mostly positive others mostly negative and some mostly oscillating around zero. Although their magnitude is generally less than that of the diagonal functions, they typically decay to zero on a significantly longer timescale.

The oscillatory behavior seen in figure 4.1 is a general feature of Γ_{kp} , the frequency of the oscillations being loosely related to the frequency ω_k and ω_p . As alluded to in section 4.1, the oscillations become significantly amplified if anharmonic corrections to the frequencies are ignored in the computation of $\langle \dot{\tilde{n}}_k(t+s) \dot{\tilde{n}}_p(t) \rangle$. The patterns are also consistent across multiple simulations.

Data presented in figure 4.1 and other similar data sets confirms that there is a sufficient difference between the collision time τ_c and the phonon relaxation time τ_r — obtained by computing $\langle n_k(t+s)n_p(s) \rangle$ — that one can easily select a cutoff τ for the integral in equation 4.21. For example, for the case $(k, p) = (5, 5)$, shown in figure 4.1a, we obtain approximately $\tau_c = 2$ and $\tau_r = 500$, while we have $\tau_c = 4$ and $\tau_r = 150$ for $(k, p) = (18, 25)$ shown in figure 4.1b. We note that the simulation time required to obtain statistical convergence is roughly proportional to τ_r . In materials where single-mode relaxation time approximation is suspected to be accurate this efficiency gain could be taken even further. Indeed, in these cases, computing only the diagonal part of the PSM (an $O(N)$ operation) would provide an accurate approximation of the phonon relaxation times.

4.4.2. Relaxon eigenvectors

Here we present an overview of the morphology of the relaxons eigenvectors as obtained by our simulations. Given that relaxons are split into a set of even modes and a set of odd modes which are almost equal in size, in the following we will label relaxon modes through two sets of indices $\alpha^e \in \{1, \dots, 50\}$ for even modes, and $\alpha^o \in \{1, \dots, 49\}$ for odd modes. These labels do not play a fundamental role as wavevectors k do for phonons, so we choose to order them in descending order of associated relaxation times. Interestingly, the largest k -component in vector θ^α , denoted k_{\max}^α , tends to be $k \approx \alpha$. In other words, the even relaxation mode with index α^e is similar to a combination of the phonon modes with indices $k = \alpha^e$ and $k = -\alpha^e$ added in phase, while the modes are added in antiphase in the case of odd relaxons. The largest k -component of each relaxon mode is presented in Figure 4.2. We see also that in most cases k_{\max}^α coincide for a given pair $\alpha^e = \alpha^o$.

Overall, we find that temperature, and therefore anharmonicity levels, have a significant impact on the computed eigenvectors. For example, we find that, for the highest temperature examined ($T = 1$), long-wavelength relaxons are significantly phonon-like, that is, their relaxon eigenvectors θ_k^α are sharply peaked around a pair $(k, -k)$. In contrast, for the lowest temperature ($T = 0.01$), the relaxons can still be unambiguously associated with a given phonon pair but the mixing with other, mostly adjacent, modes is more important. This difference is illustrated in figure 4.3a. Relaxon modes come in pairs with an odd eigenvector and an even eigenvector, both being centered around the same pair $(k, -k)$ and both having a similar relaxation time (see figure 4.4 in the following subsection).

In general, we find that odd (heat-carrying) relaxons are more phonon-like than even relaxons. An example of this is given in figure 4.3b. This could imply that the most striking many-body effects should be stationary breathing modes. Another noteworthy feature of the eigenvectors, mostly those associated with phonon of intermediate wavelength, is that odd relaxons are also often formed of combinations of out-of-phase phonons, leading to low velocities. This is most easily seen in the top curve of Figure 4.3a. Relaxons with the shortest

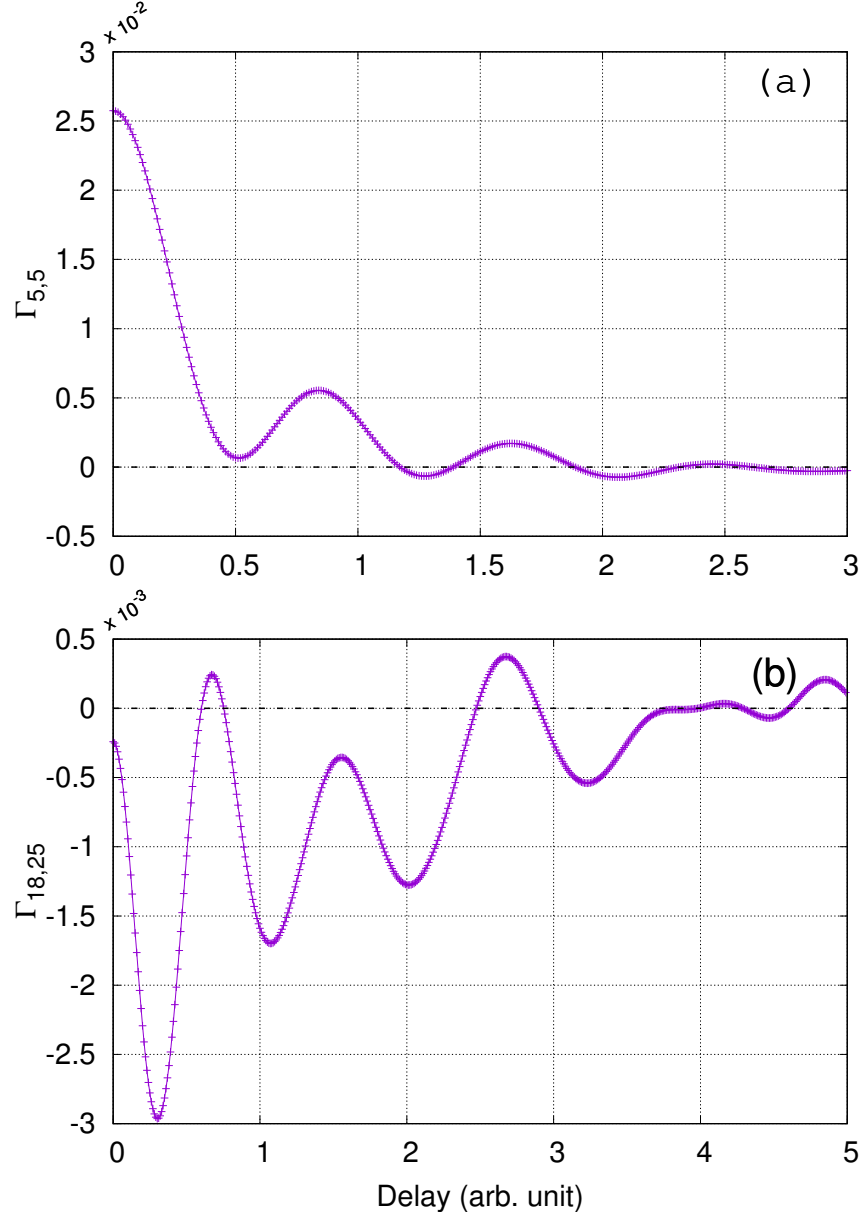


Figure 4.1. Phonon damping functions $\Gamma_{kp}(s)$ at $T = 1$ as function of time delay for (a) a diagonal case $\Gamma_{5,5}$ and (b) a non-diagonal case $\Gamma_{18,25}$.

relaxation times have more peculiar relations to the original phonon modes. In general their eigenvectors are strongly oscillatory with significant contributions coming exclusively from short wavelength phonons. A few examples are presented in Figure 4.3c. We find that those eigenvectors are somewhat more sensitive to the choice of parameters in our algorithm, such as the integral cutoff time τ . The associated eigenvalues (i.e. relaxations times) are however stable. We also performed computations with a system having an intermediate temperature ($T = 0.1$) and, interestingly, we observe that the resulting eigenvectors are very similar to

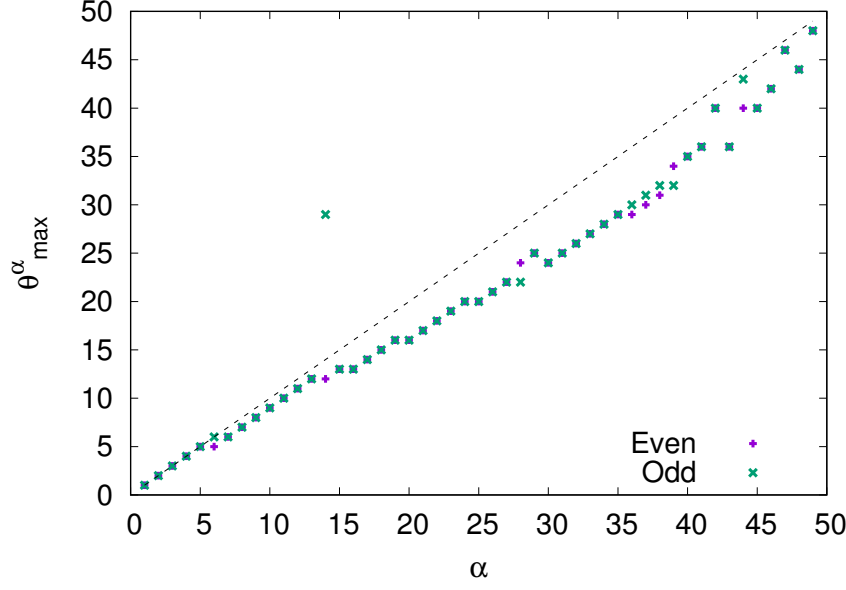


Figure 4.2. Index k_{\max}^{α} denoting the maximum component of eigenvectors θ^{α} as a function of the relaxon index α for even and odd relaxons at $T = 0.01$. The slightly sublinear trend illustrates that relaxons generally tend to be similar to the phonon mode with $k = \alpha$. The particular mode $\alpha^o = 14$ that stands out is discussed in section 4.4.4.

those of the low-temperature system for the slow-relaxing modes but progressively become similar to those from the high temperature system for the fast-relaxing modes.

4.4.3. Relaxation times

We turn our attention towards the relaxons' relaxations times which are obtained by taking the inverse of the eigenvalues associated with the PSM, as described in sec. 4.2.3. They are compared to those obtained through more conventional NMA using the Green-Kubo relation given by equation 4.7. We henceforth describe the diagonal phonon relaxation time τ_k^d of mode k as given by the equation

$$\tau_k^d = \frac{\int_0^\infty \langle J_k(0) J_k(t) \rangle dt}{\langle J_k(0) \rangle}. \quad (4.28)$$

This expression is expected to provide the same results as equation 4.4, which has previously been used by other groups, and should, by virtue of its direct connection to the Green-Kubo equation, be considered the correct one if the two were found to differ. In any case, this relaxation time only takes into account the phonon mode autocorrelation and is therefore similar to the single-mode relaxation time approximation used in lattice dynamical methods. To capture the many-body effects on a mode, we can study instead the total phonon relaxation time τ_k given by

$$\tau_k = \frac{\int_0^\infty \langle J_k(0) J(t) \rangle dt}{\langle J_k(0) J(0) \rangle}. \quad (4.29)$$

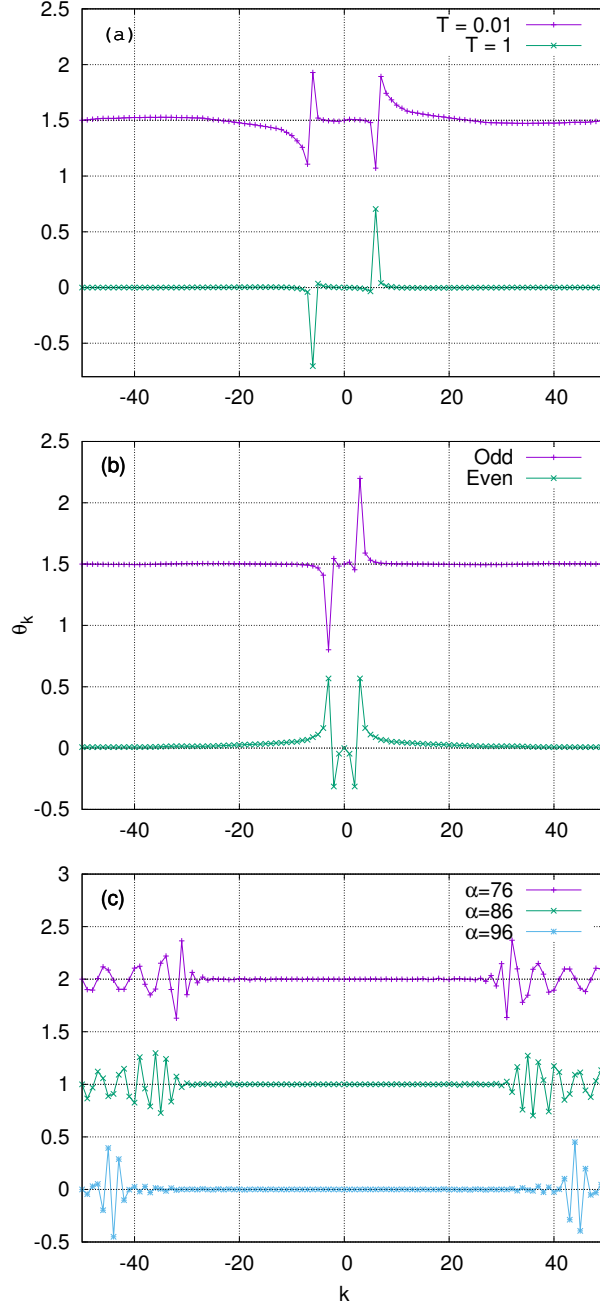


Figure 4.3. (a) Relaxon eigenvectors θ_k^{14} for (bottom) $T = 1$ and (top, shifted) $T = 0.01$. The sharper peaks in the first case indicate that the relaxon is more phonon-like at high temperatures. (b) Eigenvectors θ_k^3 (bottom) for an even mode and (top, shifted) for an odd mode for $T = 0.01$. Although the odd mode has a lower relaxation time, the even mode is significantly less phonon-like. (c) Eigenvectors of odd modes (top) θ_k^{38} , (middle) θ_k^{43} and (bottom) θ_k^{48} . As the relaxation times decrease, the eigenvectors are formed by fewer and fewer modes. Each datum is presented as a ratio of the adimensional population \tilde{n}_k .

Since this definition makes the Green-Kubo relation, equation 4.7, and the kinetic expression, equation 4.5, coincide, it is exact inasmuch as the equation 4.7 can be considered exact.

We first compare the relaxation times for the lowest temperature used in our simulations, viz. $T = 0.01$. At this temperature relaxation is expected to be very slow and the effects of quasi-periodicity associated with the FPU problem are expected to be significant. The results of our simulations are shown in Figures 4.4 and 4.5. As explained in the previous subsection, the method by which we index relaxons makes it such that relaxon mode α is expected to be somewhat similar to phonon mode $k = \alpha$. This state of affairs makes it sensible to use α as a continuous variable, just as it is customary to do with k , and to analyze the data accordingly. In Figure 4.4 the relaxation times of both even and odd relaxons are compared. The data shows a fairly clear trend of power law decrease for the first ten modes or so, followed by a slower decrease for higher mode numbers. In every case the even mode displays a longer relaxation time, the ratio being the highest for slow-relaxing mode but becoming almost exactly one for fast-relaxing modes. In that regard, similar trends are found for every temperature studied.

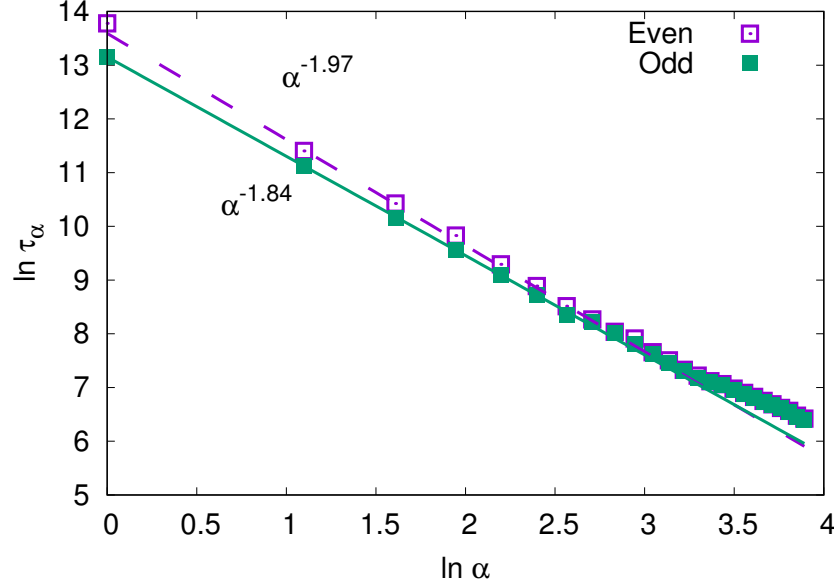


Figure 4.4. Relaxation times associated with relaxons modes for $T = 0.01$. Full symbols correspond to odd relaxons and open symbols to even relaxons. Trend lines fitted to the first ten modes in each case display power law behaviors with (odd, solid line) $\tau_{\text{odd}} \sim \alpha^{-1.97}$ and (even, dashed line) $\tau_{\text{even}} \sim \alpha^{-1.84}$.

In Figure 4.5 we compare the relaxation times of the odd relaxons — even relaxons have zero velocity and thus do not carry heat — with those of phonons for the same system. A few points are worthy of note: first, for this low temperature, the diagonal relaxation times are similar to the total relaxation times, at least for the small- k modes. This stems from the fact that although unklapp processes become very rare at this temperature, the normal processes become even rarer. Because of many-body effects, the total relaxation times associated with many of the short-wavelength phonon modes become negative and

fairly large. This implies that, instead of acting as channels through which heat can flow, these modes are more akin to resistive heat traps, which formally leads to negative heat conductivities. We reported similar findings in the case of graphene in one of our previous works[203]. Somewhat surprisingly, most relaxons have slightly shorter relaxation times than the associated phonons. However the first relaxon mode displays a lifetime longer than any of the phonon modes.

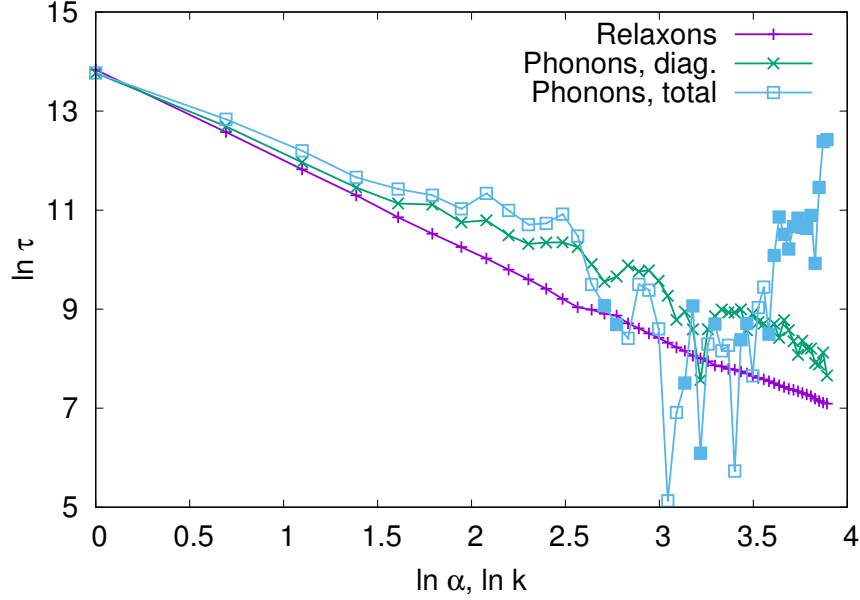


Figure 4.5. Relaxation times for relaxons and phonons (diagonal and including cross-correlations, respectively) in lattices at $T = 0.01$. Only odd relaxons are shown as even relaxons do not contribute to the heat flow. Phonons modes with negative wavevectors possess the same relaxation times and mode conductivities as modes with positive wavevectors, and are therefore not shown. The abscissa labels both the relaxon index α and the reduced phonon wavevector k . In the case of the total phonon relaxation times, full symbols indicate that the mode displays negative (resistive) correlations.

The relaxation times for the system at an intermediate temperature, $T = 0.1$, are presented in Figure 4.6. At this energy level, the system is expected to be between the low stochasticity regime, and the fully chaotic regime. The main difference we observe, in contrast to the low-temperature situation, is that the ratio between the diagonal and total phonon relaxation times is generally much higher. This indicates the presence of phonon-hydrodynamic effects coming from a higher rate of normal scattering than umklapp scattering. Small- k total phonon relaxation times also display what is more akin to an exponential relation than the expected power law behavior. Here again, we find that, even though the phonon data indicate strong many-body effects, only the very first relaxon mode has a lifetime that is longer than that of the phonons.

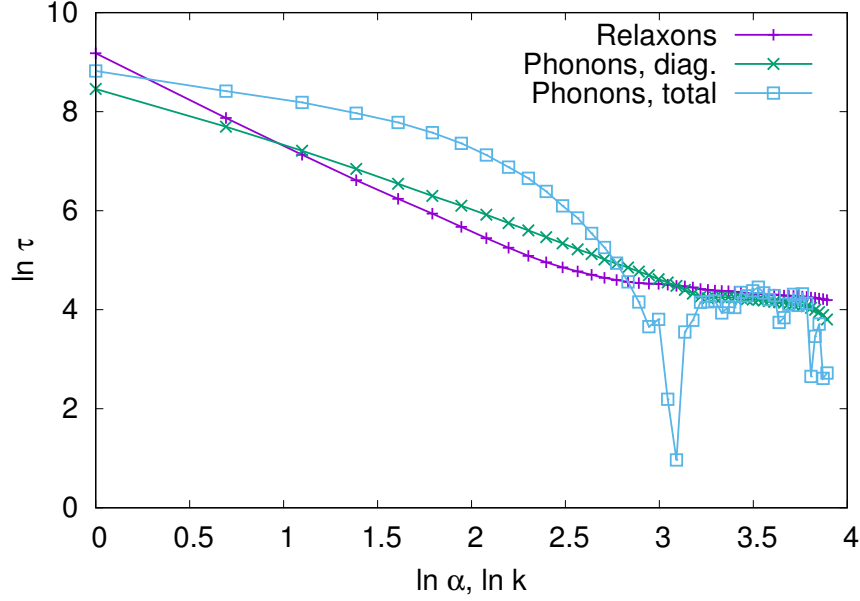


Figure 4.6. Relaxation times for relaxons and phonons (single-mode or including cross-correlations) at $T = 0.1$. Only the first relaxon mode displays a longer lifetime than the (total) phonon relaxation time. Given the very high conductivity from low-index modes, this balances the total conductivity obtained with the two approaches.

We turn our attention now to the relaxation times in the high-temperature case, $T = 1$, where the system evolves in the fully stochastic regime. At this temperature, anharmonic effects are quite strong, with 45% of the potential energy coming from the anharmonic term. This regime is typically not amenable to lattice dynamical calculations, as it would require the computation of scattering rates coming from high-order processes, but can be tackled with MD. The data is shown in Figure 4.7. The latter is many ways similar to Figure 4.6, but the ratio of total phonon relaxation times, and thus conductivities, to diagonal relaxation times has decreased slightly. This is a consequence of higher-order processes which increase the umklapp scattering rate. Despite the much greater anharmonicity, we find that, as for the previous temperatures considered, only the first relaxon mode displays a lifetime longer than that of the phonon modes.

An overall conclusion can be drawn from these results: given that many-body effects involving small- k phonons mostly cause mixing amongst adjacent modes (this was demonstrated in one of our previous works [202]), relaxons relax on the same timescale as the slowest-relaxing phonon involved. Therefore, only the first relaxon mode can display a lifetime longer than the first phonon mode. This mode has enormous importance to the overall conductivity. Subsequent relaxon modes then represent the (progressively faster) relaxation pathways associated with other phonons not involved in the first relaxon. Questions regarding the role played by relaxons with even eigenvectors remain open and could be the focus of further study.

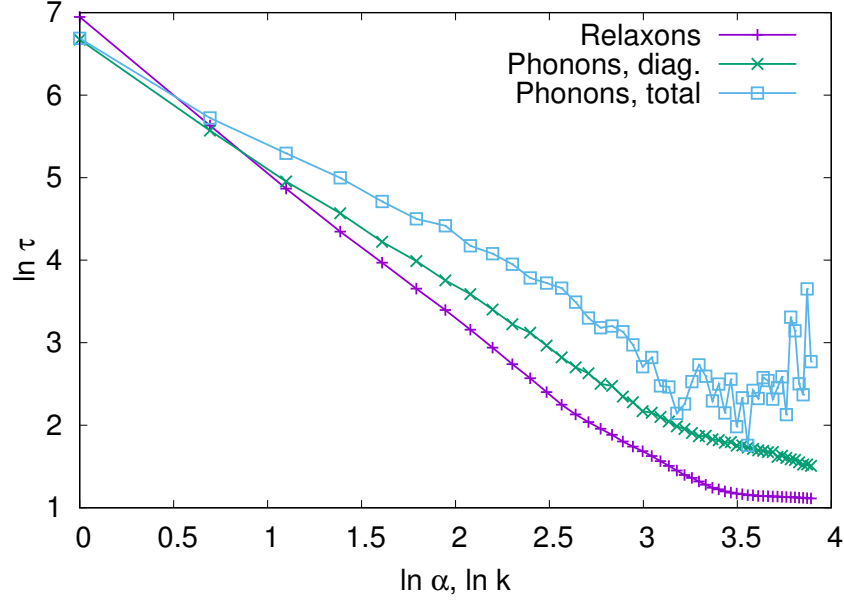


Figure 4.7. Relaxation times for relaxons and phonon (single-mode or including cross-correlations) at $T = 1$. Only a single relaxon has a relaxation time longer than the corresponding phonon mode. In the case of this fairly small system, this illustrates that a single relaxon carries most of the heat in the system.

4.4.4. Mode velocities

Although the trends for the relaxons lifetimes are fairly similar for the three temperatures considered here, the mode velocities exhibit some significant differences, as laid out in Figure 4.8. As expected, the velocities are lower than the phonon velocities by a significant margin; in comparison, the sound velocities are 1.02, 1.10 and 1.45 at $T = 0.01, 0.1$ and 1, respectively. Indeed, as relaxons describe collective motion, their drifting speed is somewhere between that of a phonon in the ballistic regime and one in the diffusive regime. We find that for small α , the velocities $V_\alpha \sim \sqrt{\frac{2}{L}} v_k$ with $k = \alpha$ which is the velocity of a perfectly phonon-like relaxon. The velocities then increase as the eigenvectors spread out more and more.

At this point there is a split between the low-temperature and high-temperature behavior. At high temperature ($T = 1$) the velocities keep increasing as the modes become even broader. At low temperatures however ($T = 0.01$ and 0.1), there is a dip in the velocities that can be explained by relaxons modes formed by out of phase phonons modes. This is illustrated in Figure 4.9a. The velocities then peak for $\alpha = 14$. This mode is peculiar in that it is very broad with almost no negative contribution. The associated eigenvector for $T = 0.01$ is plotted in Figure 4.9b. Nevertheless, the corresponding relaxation time is neither especially short nor especially long, and thus the matching conductivity remains fairly small in comparison with small- α modes. High- α modes have low velocities on account of the

complex structure of their eigenvectors and because they mostly comprise high-frequency (low-velocity) phonons.

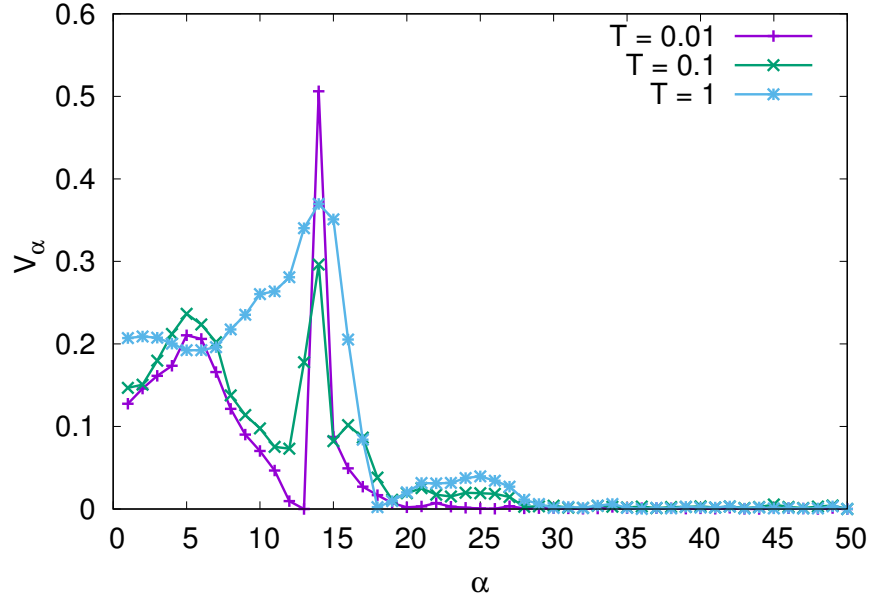


Figure 4.8. Velocities of relaxons with odd eigenvectors as a function of relaxon index α for temperature $T = 0.01, 0.1$ and 1 .

4.5. CONCLUSION

We have presented a new and powerful method to obtain the phonon scattering matrix of a periodic lattice from molecular dynamics simulations. The matrix can be used to obtain the heat conductivity directly or to compute the properties of the associated relaxon eigenmodes. Although the method has a computational complexity of $O(N^2)$ it requires time correlation functions much shorter than other NMA algorithms, making it a compelling choice in complex systems.

We have demonstrated the use of the method on the FPU- β model, known to display strong many-body effects which change in nature as the anharmonicity level in the system is increased. We find that most of the relaxons eigenmodes are strongly related to a specific pair of phonon mode $(k, -k)$, with the modes being evenly split between those having odd eigenvectors and even eigenvectors. Even eigenmodes tend to have longer lifetimes while odd eigenmodes tend to have shorter lifetimes and to be more phonon-like in nature. Despite the strong phonon cross-correlations observed, relaxons do not have especially long relaxation times except those most closely related to the phonon pair $(1, -1)$, which exhibit a relaxation time longer than any phonon mode. Relaxon velocities are low (of the order of half the sound velocity or less) and show qualitative differences between low temperature and high temperature systems. Further work will focus on using the relaxon eigenvectors to examine

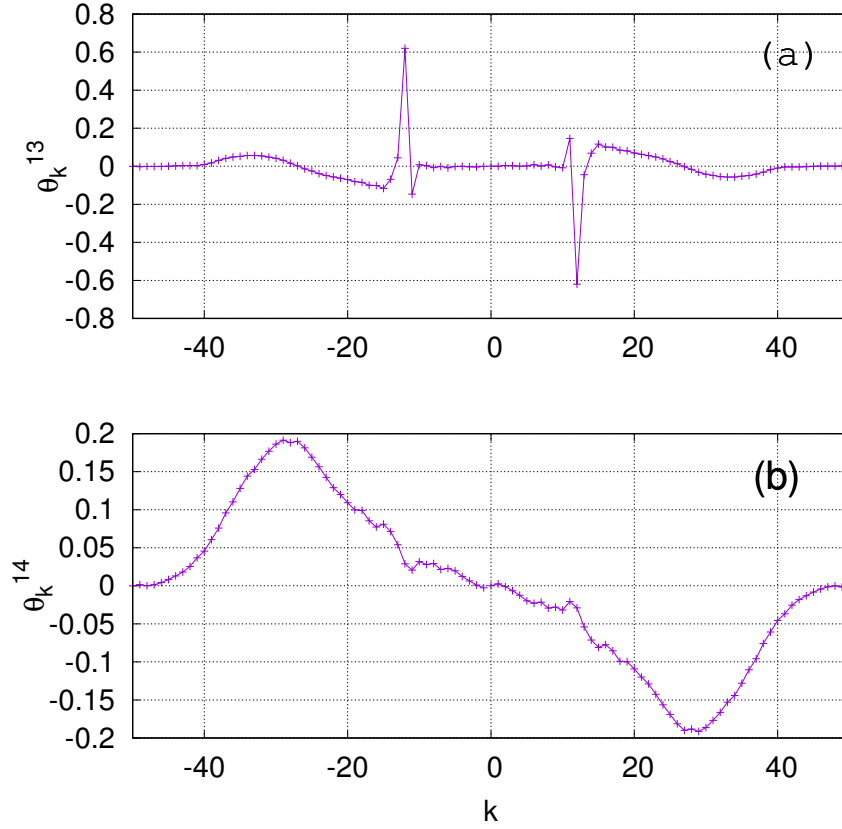


Figure 4.9. Odd relaxon eigenvectors (a) θ_{13}^k and (b) θ_{14}^k for $T = 0.01$. The former shows out-of-phase elements that yield very low velocity while the latter displays in-phase contribution from a large number of modes producing a high velocity.

their dynamics in real space and to assess how they relate to known quasi-solitons and breather solutions in these systems.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Québec — Nature et Technologies (FRQ-NT). We are indebted to Calcul Québec and Calcul Canada for generous allocations of computer resources.

REFERENCES

- [194] Campana, C. and M. H. Muser. 2006, Practical green's function approach to the simulation of elastic semi-infinite solids, *Phys. Rev. B*, vol. 74, doi:10.1103/PhysRevB.74.075420, p. 075 420. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.075420>.

- [195] Cepellotti, A., G. Fugallo, L. Paulatto, M. Lazzeri, F. Mauri and N. Marzari. 2015, Phonon hydrodynamics in two-dimensional materials, *Nat Commun*, vol. 6. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7400>.
- [196] Cepellotti, A. and N. Marzari. 2016, Thermal transport in crystals as a kinetic theory of relaxons, *Phys. Rev. X*, vol. 6, doi:10.1103/PhysRevX.6.041013, p. 041013. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.6.041013>.
- [197] Cepellotti, A. and N. Marzari. 2017, Boltzmann transport in nanostructures as a friction effect, *Nano Letters*, vol. 17, n° 8, doi:10.1021/acs.nanolett.7b01202, p. 4675–4682. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01202>, pMID: 28661694.
- [198] Cepellotti, A. and N. Marzari. 2017, Transport waves as crystal excitations, *Phys. Rev. Materials*, vol. 1, doi:10.1103/PhysRevMaterials.1.045406, p. 045406. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.1.045406>.
- [199] Dauxois, T. and M. Peyrard. 2006, Physics of solitons, Cambridge University Press.
- [200] Fermi, E., J. Pasta and S. Ulam. 1955, Studies of nonlinear problems, Technical Report, I, Los Alamos Scientific Laboratory Report No. LA-1940.
- [201] Fugallo, G., A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari and F. Mauri. 2014, Thermal conductivity of graphene and graphite: Collective excitations and mean free paths, *Nano Letters*, vol. 14, n° 11, doi:10.1021/nl502059f, p. 6109–6114. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl502059f>, pMID: 25343716.
- [202] Gill-Comeau, M. and L. J. Lewis. 2014, Cross-correlations between phonon modes in anharmonic oscillator chains: Role in heat transport, *Phys. Rev. E*, vol. 89, doi:10.1103/PhysRevE.89.042114, p. 042114. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.042114>.
- [203] Gill-Comeau, M. and L. J. Lewis. 2015, Heat conductivity in graphene and related materials: A time-domain modal analysis, *Phys. Rev. B*, vol. 92, doi:10.1103/PhysRevB.92.195404, p. 195404. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.195404>.
- [204] Gill-Comeau, M. and L. J. Lewis. 2015, On the importance of collective excitations for thermal transport in graphene, *Applied Physics Letters*, vol. 106, n° 19, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4921127, 193104. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/106/19/10.1063/1.4921127>.
- [205] Guyer, R. A. and J. A. Krumhansl. 1966, Solution of the linearized phonon boltzmann equation, *Phys. Rev.*, vol. 148, doi:10.1103/PhysRev.148.766, p. 766–778. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.148.766>.
- [206] Guyer, R. A. and J. A. Krumhansl. 1966, Thermal conductivity, second sound, and phonon hydrodynamic phenomena in nonmetallic crystals, *Phys. Rev.*, vol. 148, doi:10.1103/PhysRev.148.778, p. 778–788. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.148.778>.
- [207] Hardy, R. J. 1963, Energy-flux operator for a lattice, *Phys. Rev.*, vol. 132, doi:10.1103/PhysRev.132.168, p. 168–177. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.132.168>.

- [208] Hardy, R. J. 1970, Phonon boltzmann equation and second sound in solids, *Phys. Rev. B*, vol. 2, doi:10.1103/PhysRevB.2.1193, p. 1193–1207. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.2.1193>.
- [209] Henry, A. and G. Chen. 2008, High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, doi:10.1103/PhysRevLett.101.235502, p. 235 502. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.235502>.
- [210] Henry, A. and G. Chen. 2009, Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, vol. 79, doi:10.1103/PhysRevB.79.144305, p. 144 305. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.144305>.
- [211] Henry, A. S. and G. Chen. 2008, Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 5, n° 2, p. 141–152.
- [212] Kong, L. T. 2011, Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations, *Computer Physics Communications*, vol. 182, n° 10, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2011.04.019, p. 2201 – 2207, ISSN 0010-4655.
- [213] Kubo, R. 1966, The fluctuation-dissipation theorem, *Reports on Progress in Physics*, vol. 29, n° 1, p. 255. URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/29/i=1/a=306>.
- [214] Ladd, A. J. C., B. Moran and W. G. Hoover. 1986, Lattice thermal conductivity: A comparison of molecular dynamics and anharmonic lattice dynamics, *Phys. Rev. B*, vol. 34, doi:10.1103/PhysRevB.34.5058, p. 5058–5064. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.5058>.
- [215] Landau, L. D., E. Lifshitz and L. Pitaevskii. 1984, Statistical physics (course of theoretical physics, volume 5), *3rd. Edition*.
- [216] Lee, S., D. Broido, K. Esfarjani and G. Chen. 2015, Hydrodynamic phonon transport in suspended graphene, *Nat Commun*, vol. 6. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7290>.
- [217] Lee-Dadswell, G. R., B. G. Nickel and C. G. Gray. 2005, Thermal conductivity and bulk viscosity in quartic oscillator chains, *Phys. Rev. E*, vol. 72, doi:10.1103/PhysRevE.72.031202, p. 031 202. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.72.031202>.
- [218] Li, N. and B. Li. 2012, Thermal conductivities of one-dimensional anharmonic/nonlinear lattices: renormalized phonons and effective phonon theory, *AIP Advances*, vol. 2, n° 4, doi:10.1063/1.4773459, p. 041 408. URL <https://doi.org/10.1063/1.4773459>.
- [219] Lindsay, L., W. Li, J. Carrete, N. Mingo, D. A. Broido and T. L. Reinecke. 2014, Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from first principles, *Phys. Rev. B*, vol. 89, doi: 10.1103/PhysRevB.89.155426, p. 155 426. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.155426>.
- [220] McGaughey, A. J. H. and M. Kaviani. 2004, Quantitative validation of the boltzmann transport equation phonon thermal conductivity model under the single-mode relaxation time approximation, *Phys. Rev. B*, vol. 69, doi:10.1103/PhysRevB.69.094303, p. 094 303. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.094303>.

- [221] Spohn, H. 2006, The phonon boltzmann equation, properties and link to weakly anharmonic lattice dynamics, *Journal of Statistical Physics*, vol. 124, n° 2, doi:10.1007/s10955-005-8088-5, p. 1041–1104, ISSN 1572-9613. URL <https://doi.org/10.1007/s10955-005-8088-5>.
- [222] Srivastava, G. P. 1990, The physics of phonons, CRC press.
- [223] Zabusky, N. J. and M. D. Kruskal. 1965, Interaction of "solitons" in a collisionless plasma and the recurrence of initial states, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, doi:10.1103/PhysRevLett.15.240, p. 240–243. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.15.240>.

Chapitre 5

CONCLUSION

Cette thèse a présenté quatre études du transport de chaleur dans des matériaux à dimensionnalité réduite qui mettent de l'avant l'emploi de la dynamique moléculaire et d'algorithmes d'analyse des modes normaux. Nos résultats démontrent la puissance de ces méthodes qui permettent d'établir le pont entre la dynamique des atomes dans l'espace réel et la dynamique des phonons. Par l'étude des fonctions de corrélation associées au flux de chaleur, ces méthodes nous ont aussi permis de discerner les effets de diffusion caractéristiques du modèle du gaz de phonon d'excitations collectives faisant leur apparition dans les matériaux à dimensionnalité réduite. Une manœuvre utile pour ce faire est la comparaison des fonctions d'autocorrélation des flux modaux aux fonctions de corrélation totales qui prennent en compte les corrélations hors diagonale ; c'est-à-dire les corrélations qui sont établies avec tous les autres modes propres du système.

Dans le cadre de la première étude, présentée au chapitre 1, cette méthodologie a été appliquée aux modèles de Fermi-Pasta-Ulam, qui conservent la quantité de mouvement, et au modèle ϕ^4 , qui ne conserve pas la quantité de mouvement. L'objectif de cette démarche était, en premier lieu, de sonder le rapport des excitations collectives et le phénomène de conductivité thermique anormale, qui désigne les matériaux qui violent la loi de Fourier, observable dans les modèles FPU, mais non pas dans le modèle ϕ^4 . Nos résultats montrent toutefois que des effets d'excitations collectives sont obtenus pour chacun de ces hamiltoniens unidimensionnels. De ce fait, nous pouvons conclure que les effets de corrélations croisées ne sont pas une cause directe de la conductivité thermique anormale. Par contre, des calculs de l'évolution de l'intensité de ces corrélations en fonction de la température, mis en relation avec d'autres calculs sur les exposants de Lyapunov dans les mêmes systèmes, permettent de montrer que les corrélations hors diagonale fortes sont un indicateur que le système se trouve dans le régime de faible stochasticté. Cette étude constitue donc une première étape vers la mise au jour du rapport entre les excitations collectives, le transport anormal et le problème de Fermi-Pasta-Ulam.

En somme, il a été possible avec ce projet de remplir les objectifs principaux que nous nous étions fixés, c'est-à-dire de sonder l'ubiquité des effets collectifs dans les matériaux 1D et de déterminer la nature du lien de causalité entre ces effets et la conductivité thermique anormale. Ainsi, nous avons montré que ces effets sont répandus, mais qu'il n'y en fait pas de lien causal entre les deux phénomènes ni dans un sens ni dans l'autre. Malheureusement, ceci n'a pas permis de donner de réponse à la question plus large qui sous-tendait ce travail : quelles sont les conditions essentielles pour que le transport de chaleur dans un matériau soit normal ou anormal ? La question est ancienne, mais malgré tout il semble que personne n'ait encore été en mesure de formuler une liste de critères permettant de bien distinguer tous les cas de figure. Le chemin à suivre semble donc de continuer à étudier des modèles dont les propriétés sont difficiles à prédire, tels que des modèles dont la dimensionnalité effective n'est pas exactement 1D, 2D ou 3D (le graphène et les nanotubes de carbone sont des exemples de ceci). Des modèles ne conservant la quantité de mouvement que partiellement ou dans des conditions spécifiques pourraient aussi servir à cette fin. Ainsi, en sondant l'espace entre les modèles normaux et les modèles anormaux, les limites justes entre les deux phénomènes devront inévitablement se révéler.

Une seconde question à laquelle il fut malheureusement impossible de répondre concerne le rapport exact entre les deux régimes observés dans les modèles FPU. En effet, nos résultats à haute température semblent montrer que les excitations collectives se dissipent éventuellement pour finir par laisser toute la place aux excitations à une seule particule. Par contre, il est difficile d'affirmer avec certitude si la même chose se produirait pour un système très peu anharmonique. Ainsi, il est encore impossible de déterminer si les deux régimes sont réellement différents ou si ceux-ci ne sont en réalité que l'expression de deux échelles de temps de la dynamique. Le parallèle que nous avons établi avec les travaux de Chirikov sur le seuil de stochasticité nous pousse à pencher vers la première éventualité. Dans tous les cas, répondre à cette question en utilisant la force brute, c'est-à-dire en tentant de simuler des modèles plus longs pendant des temps plus longs, n'apparaît pas être une option recommandable étant donné la croissance très rapide des ressources nécessaires. Par contre, il est possible que certains modèles similaires, présentant une transition à plus haute température, soient plus propices pour trancher la question que le modèle FPU. Il ne semble toutefois pas aisé de déterminer *a priori* quels sont ces modèles. Finalement, il est donc probable que des méthodes alternatives à la dynamique moléculaire, par exemple les algorithmes décrits à la section 0.5.5, soient mieux adaptées dans ce cas particulier.

La deuxième et la troisième étude s'appuient sur les informations obtenues sur ces modèles jouets dans le but de comprendre un autre matériau à faible dimensionnalité : le graphène. Cette deuxième contribution a permis de confirmer par la dynamique moléculaire les effets de corrélations croisées préalablement découverts dans ces matériaux par l'utilisation d'autres approches théoriques. Nos résultats de simulations témoignent d'un meilleur accord avec

l'expérience que la grande majorité des contributions précédentes faisant appel à la dynamique moléculaire. En ce sens, notre démarche a contribué à mieux comprendre les écueils présentés par la simulation de matériaux dont la conductivité thermique est extrêmement élevée. Le chapitre 3 amène la question encore plus loin en analysant dans le détail la forme que prennent les fonctions de corrélation diagonales et hors diagonale dans ce matériau. Nos analyses montrent une contribution dominante des modes acoustiques de flexion (branche ZA) qui peuvent porter une quantité de chaleur similaire à tous les autres modes réunis. Cette conclusion est surprenante étant données les relativement faibles vitesses de groupe de ces modes par rapport aux autres branches acoustiques. Les modes de flexion présentent toutefois une relaxation extrêmement lente, de l'ordre de plusieurs nanosecondes, qui provient du faible taux de diffusion par des processus umklapp. La diffusion par des processus normaux est donc dominante et amène des effets d'excitations collectives entre ces modes, ce qui confère une nature hydrodynamique à la dynamique des phonons qui y sont associés.

L'effet de l'étirement du graphène fut aussi exploré dans le chapitre 3. Les conclusions générales sont que celui-ci amène une linéarisation de la relation de dispersion de la branche ZA dans la direction de la déformation. Ceci a pour conséquence d'augmenter de beaucoup la vitesse de groupe des modes lorsque la déformation est longitudinale, faisant passer le système du régime de conduction normal au régime anormal. La déformation transverse a plutôt pour effet de faire diminuer les temps de relaxation, ce qui cause une diminution significative de la conductivité. Finalement, les effets du couplage entre les plans de graphène qui forment un cristal de graphite ont été étudiés. Ces simulations ont confirmé que le couplage entre les plans produit une déformation de la branche ZA, augmente le taux de diffusion de ces mêmes modes et tend à atténuer les excitations collectives dans le système.

Malgré tout, il reste encore bien du travail à faire pour que l'analyse des modes normaux par dynamique moléculaire soit une représentation complète et fiable de la réalité. Tel que noté que dans l'introduction, la prise en compte des effets quantiques dans les simulations de dynamique moléculaire est un sujet pour lequel une solution définitive reste à bâtir. Des méthodes sophistiquées comme la « centroid molecular dynamics » [225] ou le « polymer-ring molecular dynamics » [224] existent pour traiter le problème, mais celles-ci n'ont jamais été adaptées à l'étude des propriétés thermiques des matériaux et s'adaptent mieux lorsque l'anharmonicité du système sous étude est basse. Il devient néanmoins pressant de trouver une solution à ce problème car les matériaux très rigides, souvent formés de liens carbone-carbone, ou les matériaux contenant des atomes légers comme l'hydrogène ou le lithium vont certainement continuer de faire l'objet de beaucoup d'attention.

Une autre piste de recherche consisterait à adapter nos méthodes à des matériaux plus réalistes et à prendre en compte, par exemple, des surfaces, des défauts cristallins ou du désordre isotopique. Comme notre approche se base sur l'existence d'une périodicité parfaite du modèle, cette tâche n'est pas triviale. Nous voyons néanmoins deux méthodes pour y

parvenir : la première est de considérer des matériaux possédant une super-période. Par exemple, on pourrait inclure dans notre modèle de graphène un défaut qui se répéterait périodiquement dans chaque direction. Toutefois, il y a fort à parier que ceci mènerait à un certain nombre d'effets parasites dans la diffusion des phonons dû à la création d'un « réseau de défauts ». L'autre approche est simplement d'abandonner la représentation des modes en ondes planes pour utiliser plutôt des modes localisés. Du point de vue de la physique, cette avenue est plus sûre que la précédente. Par contre, comme le concept de vitesse de groupe ne s'applique plus et est plutôt remplacé par des mécanismes de saut d'un mode à l'autre, l'interprétation devient bien moins transparente. Évidemment, dans un cas comme dans l'autre un coût de calcul supplémentaire est encouru. Non seulement la taille des simulations augmente, mais il devient impossible de tirer profit de la transformée de Fourier rapide dans notre calcul des modes normaux. Malgré tout, ces limitations ne semblent pas prohibitives et les ressources de calcul pour y parvenir existent déjà. Il s'agit donc probablement de l'avenue la plus simple pour poursuivre les travaux présentés dans cette thèse.

La dernière publication, reproduite au chapitre 4, emploie une approche alternative pour l'étude de ces matériaux produisant des corrélations hors diagonale fortes. Cette approche est basée sur la diagonalisation de l'opérateur de collision de l'équation de Peierls-Boltzmann. Ceci permet d'amener au jour un nouveau type de quasi-particules : le relaxon. Celui-ci est une représentation de l'action combinée d'un groupe de phonons évoluant de façon cohérente sous l'action de mécanismes n'atténuant que peu le flux de chaleur. Afin de parvenir à effectuer cette transformation, nous avons conçu un nouvel algorithme, apparenté à l'analyse des modes normaux par la dynamique moléculaire, qui permet de calculer l'opérateur de collision. Cette nouvelle technique a été appliquée au modèle FPU- β et a permis de découvrir que les relaxons présents dans ces systèmes se divisent majoritairement en deux groupes. Dans un cas, des relaxons possédant des temps de vie très longs et présentant, somme toute, des propriétés similaires aux phonons dont ils sont formés. Dans l'autre, des modes composés d'un grand nombre de phonons de courtes longueurs d'onde et présentant des temps de vie courts et des vitesses de groupe pratiquement nulles.

Évidemment, l'emploi de cette nouvelle méthodologie permettant de traiter les relaxons possède un coût, à la fois au niveau de la complexité de la mise en place des algorithmes et aussi, comme expliqué au chapitre 4, au niveau de la charge de calcul requise pour traiter de très grands systèmes. En ce sens, cette méthodologie n'est pas nécessairement un substitut aux méthodes employées jusqu'à présent. Effectivement, pour obtenir une information purement quantitative sur le transport de chaleur l'emploi de la dynamique moléculaire sans analyse des relaxons ni même analyse des phonons peut faire parfaitement l'affaire. Il est alors pleinement justifié de choisir l'approche la plus simple. Par contre, si on veut mieux comprendre les causes de ces résultats quantitatifs et ainsi mieux orienter le développement de nouveaux matériaux, les outils d'analyse plus approfondis deviennent précieux. L'emploi

archi-répendu du phonon comme élément de base de l'étude de la dynamique vibrationnelle des matériaux le démontre. Aussi, selon nous, le relaxon pourrait éventuellement jouer le même rôle dans l'étude des matériaux pour lesquels les phonons présentent des effets collectifs importants, ce qui semble inclure, au minimum, tous les matériaux uni- ou bidimensionnels.

Par ailleurs, une autre opportunité émerge des travaux présentés au chapitre 4. Nous possédons maintenant une méthode pour calculer la matrice de diffusion des phonons Ω_{kp} à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Bien que nous nous soyons servi de celle-ci pour calculer les propriétés des relaxons dans le système, on pourrait plutôt la mettre à profit pour simplement calculer les temps de relaxation des phonons (c'est essentiellement le principe sous-tendant la première méthode présentée à section 0.5.5). Par rapport à l'algorithme d'analyse des modes normaux présenté en introduction et employé aux chapitres 1-3, cette avenue possède un avantage et un inconvénient : l'avantage est que ce calcul demande d'obtenir les fonctions de corrélation $\langle \dot{n}_k(0)\dot{n}_p(t) \rangle$ plutôt que les fonctions $\langle J_k(0)J_p(t) \rangle$. Étant donné que les premières se dissipent plus rapidement que les secondes, le calcul converge plus rapidement. L'inconvénient est qu'il est, à première vue, nécessaire de calculer les $(DN)^2$ fonctions $\langle \dot{n}_k(0)\dot{n}_p(t) \rangle$. Auparavant, on pouvait se satisfaire des DN fonctions $\langle J_k(0)J_{\text{tot}}(t) \rangle$ pour obtenir la conductivité de chacun des modes. Par contre, dans les cas où l'on soupçonne que les effets collectifs sont négligeables, on peut se tourner vers le *single-mode relaxation time approximation* ce qui correspond à négliger les termes non-diagonaux de Ω_{kp} . Ce calcul, qui présente alors un ordre de complexité $O(DN)$, devient alors plus efficace (quoique moins précis) que la méthode précédemment employée.

Finalement, il semble que, quoique ces travaux aient permis de découvrir ou de confirmer l'existence de phénomènes exotiques présentant de nouvelles opportunités technologiques, ils ne font qu'ouvrir la porte à d'autres travaux encore plus intéressants. En effet, la possibilité de représenter les excitations collectives d'une manière relativement transparente comme une somme de quasiparticules indépendantes permet de retrouver une description aussi intuitive que celle qui est attachée aux phonons. Comme on possède maintenant une méthodologie pour calculer les propriétés essentielles du relaxon, comme sa vitesse et son temps de relaxation, cette description pourrait devenir dominante dans la conceptualisation de la dynamique atomique en une, deux et peut-être même trois dimensions. L'étape suivante est clairement de tenter de mieux comprendre le relaxon. Est-il possible de « voir » celui-ci et de le manipuler ? Peut-on en tirer profit pour transmettre de l'énergie par impulsions plutôt que par diffusion continue ?

Des travaux sont déjà en cours pour répondre à la première question. L'objectif est de tenter d'inverser la transformation nous menant de l'espace réel à l'espace des relaxons. Ainsi, on serait en mesure de trouver la signature de la présence de chaque relaxon dans l'espace réel. Cette information nous permettrait alors de décrypter leur rapport exact avec le second son ou les ondes de type soliton. De plus, il deviendrait possible de sonder le comportement du

relaxon lorsqu'il est perturbé, que ce soit par un défaut cristallin, une surface ou simplement par une inhomogénéité dans la température du cristal. Ces tests pourront, à leur tour, donner une réponse à la deuxième question. Étant en mesure de mieux juger de la robustesse du relaxon et des mécanismes qui mènent à sa création, nous pourrions déterminer s'il est possible de contrôler leur génération et leur propagation. Si c'est le cas, on pourra se servir des mêmes méthodes pour tenter de déterminer quels sont les matériaux qui permettent le mieux de mettre en scène le phénomène. Il est trop tôt pour spéculer sur les applications éventuelles qui pourraient en découler, mais il est clair que des résultats positifs ouvriraient la porte à beaucoup plus de contrôle dans la gestion du flux de la chaleur dans les solides. Dans tous les cas, il devrait être évident pour le lecteur que ces prochaines étapes demandent de faire appel à une description qui permet de mettre en contact la dynamique des relaxons et la dynamique des atomes dans l'espace réel. Nous avons espoir que les travaux présentés dans cette thèse, ayant mis de l'avant la puissance de l'analyse modale de la dynamique moléculaire, serviront de pierres d'assise à cette description.

RÉFÉRENCES

- [224] Braams, B. J. and D. E. Manolopoulos. 2006, On the short-time limit of ring polymer molecular dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, n° 12, doi :10.1063/1.2357599, p. 124 105. URL <https://doi.org/10.1063/1.2357599>.
- [225] Cao, J. and G. A. Voth. 1994, The formulation of quantum statistical mechanics based on the feynman path centroid density. iv. algorithms for centroid molecular dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, n° 7, doi :10.1063/1.468399, p. 6168–6183. URL <https://doi.org/10.1063/1.468399>.